

**Experimentelle Untersuchungen und CFD-Simulationen
von DTBP-Poolfeuern**

Vom
Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangen des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
Genehmigte Dissertation

von
Hyunjoo Chun
aus
Süd-Korea

Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. A. Schönbucher
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. T. Redeker
Tag der mündlichen Prüfung: 01. März 2007

Erklärung:

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst habe. Die verwendeten Quellen sowie die verwendeten Hilfsmittel sind vollständig angegeben.

Berlin, den 11.01.2007

Unterschrift:

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe „Explosive Stoffe der chemischen Industrie“ der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Für die Überlassung des Themas, die wissenschaftliche Betreuung und hilfsbereite Begleitung meiner Arbeit möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Axel Schönbacher, Lehrstuhl für Technische Chemie I, Universität Duisburg-Essen, Campus Essen, sehr herzlich bedanken. Prof. Dr. rer. nat. Tammo Redeker, Technische Universität Bergakademie Freiberg, danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. rer. nat. Klaus-Dieter Wehrstedt, Leiter der Fachgruppe II.2 „Reaktionsfähige Stoffe und Stoffsysteme“ der BAM. Während meiner Arbeit hat er mich durch sein Fachwissen, zahlreiche Diskussionen und seine zielstrebige Arbeitsweise ständig motiviert und unterstützt.

Auch danke ich Herrn Dr.-Ing. Michael Rudolph und Herrn Dr. rer. nat. Marcus Malow der BAM für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und die Unterstützung insbesondere bei der experimentellen Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Gerhard-Reinhard Zemke, Herrn Dipl.-Ing. Jochen Kebben, Herrn Klaus-Dieter Nicolaus, Frau Bianca Fourier, Frau Bettina Entrich, Frau Rosemarie Brückmann, Herrn Norbert Brückmann und Herrn Dipl.-Ing. Axel Klettke der BAM und Frau Katja Neuthe für die Zusammenarbeit und die große Hilfe bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen.

Herrn Dipl.-Ing. Christian Kuhr, Frau Dipl.-Phys. Iris Vela, Herrn Dipl.-Phys. Peter Sudhoff und Herrn Dipl.-Ing. Markus Gawlowski vom Lehrstuhl für Technische Chemie I, Universität Duisburg-Essen, Campus Essen, danke ich sehr für die gute Zusammenarbeit und für die freundliche Unterstützung und Hilfe bei der Nutzung des CFD-Programms.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Mathias Röllig, Herrn Dipl.-Ing. Martin Beckmann-Kluge, Herrn Dipl.-Ing. Reinhold Wendler und Herrn Michael Bulin der BAM möchte ich mich für die technische Unterstützung bedanken.

Für das angenehme Arbeitsklima und die unzähligen kleinen Hilfestellungen, die mir eine große Hilfe bei der Lösung vieler Probleme waren, danke ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises der BAM.

To

Chun Yong-Tea, Kim Kum-Su, Keong-Suk, Keong-Mee, Keong-Eun, Keong-Im,
Keong-Sek, Jo Keng-Ho and Markus

Zusammenfassung

Es wurden Massenabbrandraten, Flammentemperaturen, spezifische Ausstrahlungen (Surface emissive power, SEP), Bestrahlungsstärken und Flammenlängen von DTBP- und Kerosin-Poolfeuern in Labor- und Feldversuchen ($0.003 \text{ m} < d < 3.15 \text{ m}$) gemessen und CFD-Simulationen von DTBP-Poolfeuern bei $d = 1.12 \text{ m}$ und $d = 3.15 \text{ m}$ durchgeführt.

Der Einfluss von Aktivierungs-, Verbrennungs- und Zersetzungsenergie sowie der Zersetzungsprodukte auf das Abbrandverhalten von DTBP wurde experimentell untersucht.

Die mit der DDK gemessene Zersetzungsenergie von DTBP liegt im Bereich von -189 kJ/mol bis -210 kJ/mol , womit sie etwa 20 % bis 40 % höher ist als die mit dem DDK gemessene Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion. Die in einem Verbrennungskalorimeter gemessene mittlere Verbrennungsenthalpie von DTBP beträgt $\Delta H_c = -36\,000 \text{ kJ/kg}$. Die mit Hilfe der FTIR gefundenen Zersetzungsprodukte von DTBP in der Gasphase sind vor allem Aceton und Ethan.

Die gemessenen Massenabbrandraten von DTBP-Poolfeuern ($0.20 \text{ kg/(m}^2 \text{ s)} \leq \dot{m}_{DTBP}'' \leq 0.30 \text{ kg/(m}^2 \text{ s)}$) zeigen eine nur geringe Abhängigkeit vom Pooldurchmesser d , sind aber abhängig vom d fünf bis zwanzig mal größer als die von Kohlenwasserstoff-Poolfeuern. Die mit dem IR-Thermographie-System gemessenen Temperaturen der DTBP-Poolfeuern (1480 K bis 1580 K) sind im gesamten untersuchten Bereich ca. 300 K bis 600 K höher als die der Kerosin-Poolfeuern, und stimmen mit den sehr heißen LNG-Poolfeuern bei $8 \text{ m} \leq d \leq 15 \text{ m}$ gut überein.

Die mit dem IR-Thermographie-System über die gesamte Brenndauer gemessenen mittleren spezifischen Ausstrahlungen des DTBP-Poolfeuers betragen $\overline{SEP} = 130 \text{ kW/m}^2$ bei $d = 1.12 \text{ m}$ und $\overline{SEP} = 250 \text{ kW/m}^2$ bei $d = 3.15 \text{ m}$, und liegen somit um den Faktor drei bis zehn höher als bei Kohlenwasserstoff-Poolfeuern.

Die mit (Ellipsoidal-) Radiometern gemessene mittlere Bestrahlungsstärke der DTBP-Poolfeuer beträgt \bar{E} ($\Delta y = 0.50 \text{ m}$, $d = 1.12 \text{ m}$) $= 113 \text{ kW/m}^2$, und ist somit im Vergleich zu den n-Pentan-, Superbenzin- und Diesel-Poolfeuern um den Faktor zwei bis zehn größer.

Die unter Verwendung der Thomas-Gleichung abgeschätzten Flammenlängen von DTBP-Poolfeuern bei $d < 0.50 \text{ m}$ zeigen eine gute Übereinstimmung mit den mit S-VHS-Videokameras gemessenen mittleren Flammenlängen ($11d \leq \bar{H} \leq 17d$). Im Bereich von $0.05 \text{ m} \leq d \leq 1.15 \text{ m}$ sind die mittleren Flammenlängen \bar{H} größer als im Experiment, stimmt dagegen bei $d = 3.15 \text{ m}$ gut überein und beträgt $\bar{H} (d = 3.15 \text{ m}) \approx 6d$.

Es wurden CFD-Simulationen von DTBP-Poolfeuern bei $d = 1.12$ m und $d = 3.15$ m unter Verwendung des kommerziellen ANSYS CFX Software Packet durchgeführt.

Die dreidimensionalen Berechnungsgeometrien wurden mit Hexa-Gittern vernetzt, wobei die Anzahl der Zellen pro Volumen im Bereich von 100 000 bis 400 000 betrug. Die Zeitschritte für die CFD-Simulationen waren abhängig von der Feinheit des Gitters und dem Pooldurchmesser $\Delta t = 10^{-2}$ s bis $\Delta t = 10^{-5}$ s ausgeführt.

Für die Modellierung der DTBP-Poolflammen wurde ein Datensatz für den Brennstoff DTBP im Preprocessor des ANSYS CFX-Programms implementiert. Es wurde für die vollständige Verbrennung von DTBP berücksichtigt. Für die Temperaturabhängigkeit wurde der Arrhenius-Ansatz verwendet.

Als Submodelle wurden das $k-\epsilon$ Turbulenzmodell, das Large Eddy Simulation Turbulenzmodell, das Detached Eddy Simulation Turbulenzmodell, das Scale Adaptive Simulation Turbulenzmodell, das Eddy Dissipation Verbrennungsmodell, das Rosseland Strahlungsmodell, das P1 Strahlungsmodell, das Monte Carlo Strahlungsmodell, das Discrete Transfer Strahlungsmodell und das Magnussen Rußmodell verwendet.

Die simulierten maximalen Temperaturen der DTBP-Poolfeuer ergaben sich zu 1 410 K ($d = 1.12$ m) bzw. 1 520 K ($d = 3.15$ m), die gut mit den experimentell gemessenen Temperaturen übereinstimmen. Die simulierten mittleren spezifischen Ausstrahlungen für DTBP-Poolfeuer liegen bei \overline{SEP} ($d = 1.12$ m) = 110 kW/m² und \overline{SEP} ($d = 3.15$ m) = 180 kW/m².

Die simulierten Flammenlängen der DTBP-Poolfeuer ($5d \leq \bar{H} \leq 6d$) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Flammenlängen.

Die simulierten maximalen Strömungsgeschwindigkeiten in der Flammenmitte liegen z. B. für $d = 3.15$ m im Bereich von 25 m/s bis 30 m/s. Die simulierten Massenanteile an Ruß betragen $3.2 \cdot 10^{-6}$ ($d = 3.15$ m) und $2.55 \cdot 10^{-6}$ ($d = 1.12$ m).

Inhaltverzeichnis

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Griechische Buchstaben

Abkürzungen

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Eigenschaften von Poolfeuern.....	4
2.1.1	Abbrandgeschwindigkeit und Massenabbrandrate.....	4
2.1.2	Pooldurchmesser	8
2.1.3	Flammenlänge	11
2.1.4	Flammenneigung.....	15
2.1.5	Flammendrag.....	18
2.1.6	Flammengeschwindigkeit.....	19
2.1.7	Flammentemperatur	20
2.2	Bisherige Modelle großer Pool- und Tankfeuer.....	22
2.2.1	Semi-empirische Strahlungsmodelle.....	22
2.2.1.1	Punktquellen-Strahlungsmodell (PS)	22
2.2.1.2	Zylinderflammen-Strahlungsmodell (ZFS).....	23
2.2.1.3	Zweizonen-Strahlungsmodell (ZZS).....	24
2.2.1.4	Organisierte Strukturen-Strahlungsmodelle (OSRAMO II, OSRAMO III).....	25
2.2.2	CFD (Feld)- Modelle und Integralmodelle	28
2.3	Eigenschaften vom Di-tert-butylperoxid (DTBP).....	30
2.3.1	Allgemeines.....	30
2.3.2	Physikalisch-chemische Eigenschaften von Di-tert-butylperoxid (DTBP)	32
2.3.3	Sicherheitstechnisch relevante Eigenschaften von DTBP	34
3	Experimentelle Untersuchungen.....	36
3.1	Messtechnik.....	36
3.1.1	Dynamische-Differenz-Kalorimetrie (DDK)	36
3.1.2	Verbrennungskalorimeter	37
3.1.3	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)	39
3.1.4	Thermoelementmessverfahren	40
3.1.5	Pyrometrisches Messverfahren	40

3.1.6	Infrarot (IR)-Thermographie-System.....	42
3.2	Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung.....	43
3.3	Verbrennungsenthalpie.....	43
3.4	Zersetzungsprodukte beim thermischen Zerfall von DTBP.....	44
3.5	Versuchsaufbauten und -durchführungen im Labor und im freien Gelände	44
3.5.1	Aufbauten	44
3.5.2	Brennstoffe	48
3.5.3	Massenabbrandrate.....	48
3.5.4	Flammentemperatur	49
3.5.5	Surface Emissive Power.....	50
3.5.6	Bestrahlungsstärke	51
3.5.7	Flammenlänge	52
4	CFD (Computational Fluid Dynamics) Simulationen.....	53
4.1	Mathematische Beschreibung der Strömungsmechanik	54
4.1.1	Massenbilanz.....	54
4.1.2	Bilanzen der Spezies	55
4.1.3	Impulsbilanz.....	57
4.1.4	Energiebilanz.....	59
4.1.5	Allgemeine Form der Bilanzgleichungen	62
4.2	Submodelle.....	63
4.2.1	Modellierung der Turbulenz.....	63
4.2.1.1	k - ε Modell.....	64
4.2.1.2	Large Eddy Simulation (LES).....	65
4.2.1.3	Detached Eddy Simulation (DES).....	65
4.2.1.4	Scale Adaptive Simulation (SAS).....	66
4.2.2	Eddy Dissipation Verbrennungsmodell	67
4.2.3	Strahlungsmodelle.....	67
4.2.3.1	Rosseland Modell	68
4.2.3.2	P1 Modell	68
4.2.3.3	Monte Carlo Modell	68
4.2.3.4	Discrete Transfer Modell	70
4.2.4	Magnussen Russmodell.....	71
4.3	CFX Programmpaket.....	73
4.3.1	Diskretisierungsmethode und Lösungsalgorithmus	73

4.3.1.1	Finite-Volumen-Methode	73
4.3.1.2	Mehrgitterverfahren	78
4.4	Durchführung der numerischen Simulationen	79
4.4.1	Übersicht	79
4.4.2	Erstellung der Geometrie und Gittergenerierung	81
4.4.3	Implementierung des Brennstoffes DTBP	84
4.4.4	Anfangs- und Randbedingungen sowie Zeitschritte	85
4.4.5	Wahl und Konfiguration der Submodelle	87
5	Ergebnisse und Diskussionen	90
5.1	Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung der thermischen Zersetzung von DTBP	90
5.2	Verbrennungsenthalpien von DTBP und Kerosin.....	92
5.3	Zersetzungsprodukte beim thermischen Zerfall von DTBP in der Gasphase	95
5.4	Massenabbrandraten.....	97
5.5	Flammentemperaturen.....	102
5.6	Surface Emissive Power.....	113
5.7	Bestrahlungsstärken	118
5.8	Flammenlängen	120
5.9	Konzentrations- und Strömungsfelder	126
6	Schlussfolgerungen und Ausblick	130
	Literaturverzeichnis.....	132

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	m^2	Poolfläche
a_3	-	empirischer Parameter
a_j	-	Flächenanteil der Strukturelemente j
c_p	$\text{J}/(\text{kg K})$	spezifische Wärmekapazität
D	-	Diffusionskoeffizient
d	m	Pooldurchmesser
d_0	m	empirischer Parameter
d_{eq}	m	Pooldurchmesser im stationären Zustand
d_m	m	maximaler Pooldurchmesser nach plötzlichem Auslaufen
d_w	m	Flammendrag
E	W/m^2	Bestrahlungsstärke
e	J/kg	spezifische Gesamtenergie
E	J	Energie
\tilde{E}_A	J/mol	Aktivierungsenergie
Fr	-	Froude-Zahl
f_{rad}	-	Strahlungsanteil des Feuers
f_v	-	Rußvolumenanteil
g	m/s^2	Erdbeschleunigung
g'	m/s^2	Tatsächliche Erdbeschleunigung
H	m	Flammenlänge bzw. -höhe
h'	$\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$	Wärmetransportkoeffizient infolge Konvektion
H_o	kJ/kg	spezifischer oberer Heizwert
H_u	kJ/kg	spezifischer unterer Heizwert
ΔH_v	kJ/kg	spezifische Verdampfungsenthalpie
ΔH_c	kJ/kg	spezifische Verbrennungsenthalpie

$\Delta \tilde{H}_c$	kJ/kmol	molare Verbrennungsenthalpie
$\Delta \tilde{H}_R$	kJ/kmol	molare Reaktionsenthalpie
$\Delta \tilde{H}_V$	kJ/kmol	molare Verdampfungsenthalpie
$\Delta H_{V,H_2O}$	kJ/kg	Verdampfungsenthalpie des Produktwassers
J	kg/(m ² s)	Diffusionsstrom
K	W/(m K)	Wärmetransportkoeffizient infolge Leitung
k	von Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung abhängig	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
\tilde{M}	kg/kmol	molare Masse
\dot{m}_i	kg/(m ² s)	Massenstromdichte der Komponente i
\dot{m}''	kg/(m ² s)	Massenabbrandrate
\tilde{M}_B	kg/kmol	molare Masse des Brennstoffes
\tilde{M}_{H_2O}	kg/kmol	molare Masse des Wassers
n	mol	Stoffmenge
p	N/m ²	Druck
\dot{Q}	W	Wärmefreisetzungsrate
\dot{Q}^*	-	dimensionslose Wärmefreisetzungsrate
$Q_{A,R}$	W/m ²	Flächenbezogener Wärmerückstrom
$Q_{A,ver}$	W/m ²	Flächenbezogener Verlustwärmestrom
Q_{cond}	W	Wärmestrom infolge Konvektion
Q_{rad}	W	Wärmestrom infolge Strahlung
Q_{Loss}	W	Verlustwärmestrom an die Umgebung
q	J	Wärmemenge
\dot{q}	W/m ²	Wärmestromdichte
\tilde{R}	J/(K mol)	universelle Gaskonstante
Re	-	Reynolds-Zahl
Re_0	-	Anfangs-Reynolds-Zahl
s	1/m	experimenteller Parameter
S_{rad}	W/m ³	Strahlungsquellterm

Symbolverzeichnis

S_ϕ	-	Quellterm der Transportgröße Φ
T	K	thermodynamische Temperatur
T_F	K	Temperatur der Flamme
t	s	Dauer des Auslaufens der brennbaren Flüssigkeit
T_A	K	Aktivierungstemperatur
T_a	K	Temperatur der Umgebung
T_b	K	Siedetemperatur des Brennstoffes
t_{eq}	s	Dauer für den Pooldurchmesser bis zum stationärer Zustand
T_w	K	Temperatur der Wand
t_m	s	Dauer bis zum Erreichen des maximalen Pooldurchmessers
U	J	innere Energie
u	m/s	Strömungsgeschwindigkeit
u_{10}^*	-	bei der Höhe 10 m berechnete dimensionslose Windgeschwindigkeit
u_l	m/s	laminare Flammengeschwindigkeit
u_t	m/s	turbulente Flammengeschwindigkeit
u_w	m/s	Windgeschwindigkeit
V	m ³	Zellenvolumen
v_a	m/s	Abbrandgeschwindigkeit bzw. Abbrandrate
$v_{a,max}$	m/s	maximale Abbrandgeschwindigkeit
v	m/s	Geschwindigkeit des Massenschwerpunkts eines infiniten Volumenelements
V_f	m ³	Gesamtes Volumen der ausgelaufenen Flüssigkeit
\dot{V}_f	m ³ /s	Auslaufrate der Flüssigkeit
W	J	Arbeit
y	m	Abstand zwischen der Flamme und dem Empfängerflächenelement

Griechische Buchstaben

α_i	1/m	Absorptionsgrad der Komponente i in der Flamme
β	-	Verteilungsparameter
ρ_a	kg/m ³	Dichte der Umgebung
ρ_f	kg/m ³	Dichte des Brennstoffes
ρ_v	kg/m ³	Dichte des Brennstoffdampfes
ρ_{H_2O}	kg/m ³	Dichte des Wassers
ρ_s	kg/m ³	Dichte des Rußes
λ	nm	Wellenlänge
σ	W/(m ² K ⁴)	Stefan-Boltzmann-Konstante
φ	-	Einstrahlzahl
μ	m ² /s	kinematische Viskosität
θ	°	Neigungswinkel der Flamme
Φ	-	Massenbezogene Transportgröße
τ	-	Transmissionsgrad
τ_a	-	atmosphärische Transmissionsgrad
$\hat{\tau}_i$	-	effektive Transmissionsgrad der Komponente i
ε_F	-	Emissionsgrad der Flamme
ω	-	Inverse volumetrischer Ausdehnungsrate infolge der Verbrennung

Abkürzungen

CFD	Computational Fluid Dynamics
DDK	Dynamische-Differenz-Kalorimetrie
DES	Detached Eddy Simulation
DTBP	Di-tert-butylperoxid
EDC	Eddy Dissipation Combustion
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
LES	Large Eddy Simulation
OSRAMO II	Organisierte Strukturen-Strahlungsmodell
PS	Punktquellen-Strahlungsmodell
Re	Reynoldszahl
SAS	Scale Adaptive Simulation
SEP	Surface Emissive Power
ZFS	Zylinderflammen-Strahlungsmodell
ZZS	Zweizonen-Strahlungsmodell

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Menge an brennbaren Flüssigkeiten nimmt weltweit in verschiedenen Bereichen ständig zu. Die dabei zu lagernden, zu transportierenden und chemisch reagierenden Mengen an brennbaren Flüssigkeiten stellen somit ein beträchtliches Gefährdungspotenzial in industriellen Anlagen dar [1-11].

Eine unbeabsichtigte bzw. unfallbedingte Freisetzung und Zündung solcher brennbarer Flüssigkeiten, die sich z. B. auf dem Boden ausbreiten, bei Vorhandensein einer Zündquelle entzünden und schließlich als sogenanntes Poolfeuer abbrennen, kann zu einem größeren Schadenfeuer führen.

Abb. 1 zeigt beispielhaft ein spektakuläres Ereignis, das im Dezember 2005 durch Explosionen und einen sich anschließenden Großbrand in einem Tanklager für Kerosin, Benzin und Dieselkraftstoff zu über 40 Verletzten führte.



Abb. 1.1: Explosionen und Großfeuer im Tanklager Buncefield [11]

Solche Schadenfeuer können durch die emittierte Wärmestrahlung und die freigesetzten Verbrennungsprodukte ein großes Risiko für Personen, Umgebung und die Umwelt insgesamt darstellen. Für eine möglichst realistische Abschätzung der Gefährdung von Personen und Nachbaranlagen sind Untersuchungen an Poolfeuern durchgeführt worden [1-20].

1 Einleitung und Zielsetzung

Einige Erkenntnisse über die Auswirkungen von Schadenfeuern z. B. durch Wärmestrahlung, über Sicherheitsabstände und andere brandschutzrelevante Maßnahmen liegen vor, jedoch meist bezogen auf Kohlenwasserstoffe, Alkohole und verflüssigte Gase.

Über das Schadensereignis „Poolfeuer flüssiger organischer Peroxide“ dagegen ist in der Literatur bisher nur wenig zu finden.

Flüssige organische Peroxide zeigen im Vergleich zu flüssigen Kohlenwasserstoffen ein grundsätzlich anderes Abbrandverhalten, sowohl hinsichtlich einer meist größeren Massenabbrandrate [21] als auch einer größeren Wärmestrahlungsbelastung für die Umgebung.

Organische Peroxide werden normalerweise nur in handelsüblichen Verpackungen gelagert oder in größeren Behältern aus Metall (Tanks und Großpackmittel) oder Kunststoff (Großpackmittel) aufbewahrt. Für die Lagerung in Verpackungen existieren in Deutschland entsprechende Vorschriften, die ausgehend von der Abbrandrate der Peroxide in der jeweiligen Verpackung und unter Berücksichtigung der auftretenden Wärmestrahlung Sicherheits- und ggf. Schutzabstände festlegen. Poolfeuer können entstehen, wenn z. B. die Verpackungen bzw. Behälter beschädigt werden und somit flüssiges organisches Peroxid austritt und entzündet wird.

Poolfeuer organischer Peroxide wurden bisher allein in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) systematisch untersucht [21], wobei die Durchmesser im Bereich von 0.03 m bis 1 m lagen.

Es ist sicherheitstechnisch von großer Bedeutung, auch Poolfeuer organischer Peroxide zu untersuchen, um realistische Modelle zur Abschätzung von Schutz- und Sicherheitsabständen zu entwickeln.

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war es, mittels experimenteller Untersuchungen das Abbrandverhalten organischer Peroxide in Abhängigkeit vom Pooldurchmesser zu charakterisieren. Es wurde Di-tert-butylperoxid (DTBP) ausgewählt, da es im Vergleich zu anderen organischen Peroxiden thermisch relativ stabil ist.

Um das Abbrandverhalten von DTBP-Poolfeuern zu charakterisieren, sollten die Massenabbrandrate, die Flammentemperatur, die Surface Emissive Power (SEP), die Bestrahlungsstärke und die Flammenlänge jeweils in Abhängigkeit vom Pooldurchmesser gemessen werden.

Weiterhin sollten die notwendigen Parameter für eine CFD-Simulation von DTBP-Poolfeuern experimentell bestimmt werden, um eine möglichst realistische Modellierung realer Schadenfeuer als Grundlage für die Abschätzung von z. B. Sicherheitsabständen zu erhalten.

Experimentelle Untersuchungen großer Poolfeuer sind jedoch mit einem erheblichen technischen und finanziellen Aufwand verbunden und werden daher meist auf wenige Meter Pooldurchmesser beschränkt.

CFD-Simulationen könnten die Vorhersage von sicherheitstechnisch wichtigen Größen, wie z. B. Flammentemperatur, Surface Emissive Power, Bestrahlungsstärke und Flammenlänge, ohne Beschränkung des Pooldurchmessers bzw. der Menge an Brennstoffe, erheblich verbessern.

Für die Modellierung von Poolfeuern organischer Peroxide sollen geeignete Submodelle verwendet werden. Die Simulationsergebnisse sollen dann einem kritischen Vergleich mit den experimentellen Daten unterzogen werden.

Für die CFD-Simulationen soll das kommerzielle CFD Programm „ANSYS CFX PACKAGE“ verwendet werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Eigenschaften von Poolfeuern

Unter einem Poolfeuer versteht man eine im Allgemeinen turbulente Diffusionsflamme, deren flüssiger Brennstoff horizontal ausgebreitet ist. Poolfeuer ist eine Art von häufig entstehenden Schadenfeuern, die bei Lagerung, Verarbeitung oder beim Transport flüssiger Brennstoffe durch eine spontane störfallbedingte Freisetzung entstehen können. Für den Brandablauf sind die Menge des Brennstoffs, das Mischungsverhältnis Brennstoff/Luft, die geometrische Anordnung des Raumes, die Temperaturverhältnisse und die Wärmeübertragung von Bedeutung. Im folgenden Kapitel werden physikalische und chemische Eigenschaften von Poolfeuern behandelt.

2.1.1 Abbrandgeschwindigkeit und Massenabbrandrate

Quantitativ wird das Abbrandverhalten von brennbaren Stoffen durch die Abbrandgeschwindigkeit bzw. die Massenabbrandrate beschrieben, wobei der Zusammenhang von Abbrandgeschwindigkeit (bzw. Abbrandrate v_a (m/s)) und Massenabbrandrate (\dot{m}'') über die je Zeiteinheit umgesetzte Masse des Brennstoffes nach

$$\dot{m}'' = \rho_f v_a \quad (2.1)$$

definiert ist.

Blinov und Khudiakov [12] haben das Abbrandverhalten von flüssigen Brennstoffen in Abhängigkeit von Pooldurchmessern untersucht und dabei folgendes festgestellt: Für kleine Anfangs-Reynolds-Zahlen bis $Re_0 \approx 20$ ist zunächst eine Abnahme der Abbrandgeschwindigkeit zu beobachten. Bei weiterer Zunahme des Durchmessers d (bzw. von Re) nimmt die Abbrandgeschwindigkeit nach einem Übergangsbereich mit relativ konstanter Abbrandgeschwindigkeit wieder zu. Ab einer Reynolds-Zahl von $Re = 500$ ($d \approx 3$ bis 5 m) wird eine konstante Abbrandgeschwindigkeit von $v_a = 4$ mm /min erreicht.

Entscheidend für die Abbrandgeschwindigkeit ist die dem Brennstoff-Pool zu- oder abgeführte Energie, die letztlich von der Flamme stammt. Damit ist die Abbrandgeschwindigkeit proportional dem zugeführten Wärmefluss bezogen auf die Verdampfungswärme des Brennstoffes und kann wie folgt berechnet werden [20]:

$$v_a = \frac{Q_{A,R} - Q_{A,ver}}{\rho_f (c_p (T_b - T_a) + \Delta H_V)} \quad (2.2)$$

Eine Energiebilanz über die Pool-Grenzflächen hilft dann bei der Erklärung des Verhaltens. Dazu werden die Beiträge aus Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung berücksichtigt [13]: Bei den kleinen Pooldurchmessern ist der Energieeintrag über den Poolrand bzw. über die Wand bei Tanks im Vergleich zu der über die Pooloberfläche eingetragene Energie entscheidend. Dieser Einfluss ist umgekehrt proportional zu d , folglich ist für die größeren Pools die Wärmeleitung vernachlässigbar. Im Übergangsbereich ist praktisch nur der konvektive Anteil maßgebend, da in diesem Bereich die Flamme optisch noch relativ dünn ist [15]. Mit wachsendem Pooldurchmesser (ab $d \geq 1$ m) wird der Beitrag der Wärmestrahlung dominant.

Abb. 2.1 veranschaulicht die Energiebilanz eines Poolfeuers als quasi-stationäres System schematisch.

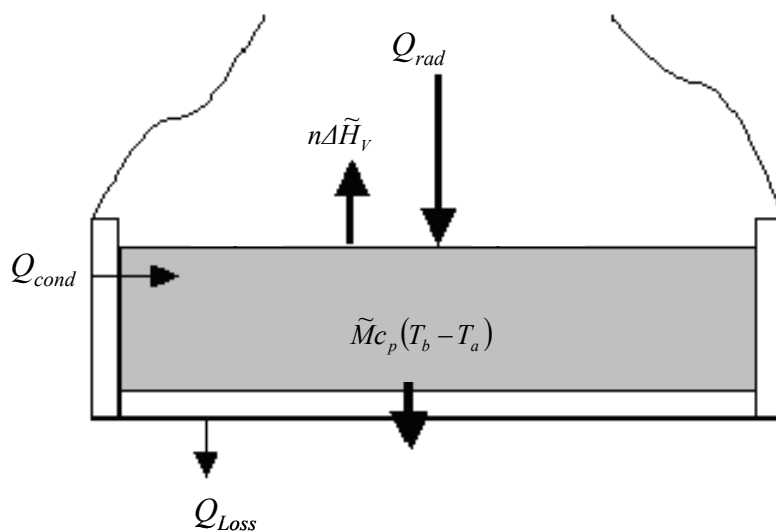


Abb. 2.1: Energiebilanz eines Poolfeuers [15]

2 Theoretische Grundlagen

Die Energiebilanz eines Poolfeuers berücksichtigt die gesamten Wärmeübertragungsprozesse von der Flamme auf die Brennstoffoberfläche des Pools und kann wie folgt zusammengefasst werden:

$$\frac{\dot{Q}}{\left(\frac{\pi d^2}{4}\right)} = \frac{4K}{d}(T_F - T_a) + h'(T_F - T_a) + \sigma\varphi(T_F^4 - T_a^4)(1 - e^{-\kappa d}) \quad (2.3)$$

Die linke Seite in Gl. (2.3) stellt die durchschnittliche Wärmemenge von der Flamme auf die Oberfläche des flüssigen Brennstoffes dar. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die Wärmeleitung über den Poolrand bzw. die Tankwand, der zweite Term die Wärmekonvektion und der letzte den Strahlungsterm. Wie erwähnt, spielt bei großen Pooldurchmessern die Strahlung die entscheidende Rolle bei der Wärmeübertragung. Wenn $d > 1$ m ist, dann wird die Flamme als optisch dichtes und schwarzstrahlendes Objekt betrachtet. Vorausgesetzt, dass die Einstrahlzahl konstant bleibt, kann Gl. (2.3) für eine turbulente Flamme wie folgt vereinfacht dargestellt werden:

$$v_a(d) = v_{a,\max}(1 - \exp^{-\kappa d}) \quad (2.4)$$

Abb. 2.2 zeigt die Abhängigkeit der Abbrandgeschwindigkeit v_a vom Pooldurchmesser d für verschiedene flüssige Brennstoffe sowie die Abhängigkeit der relativen Flammenlänge H/d vom Pooldurchmesser d .

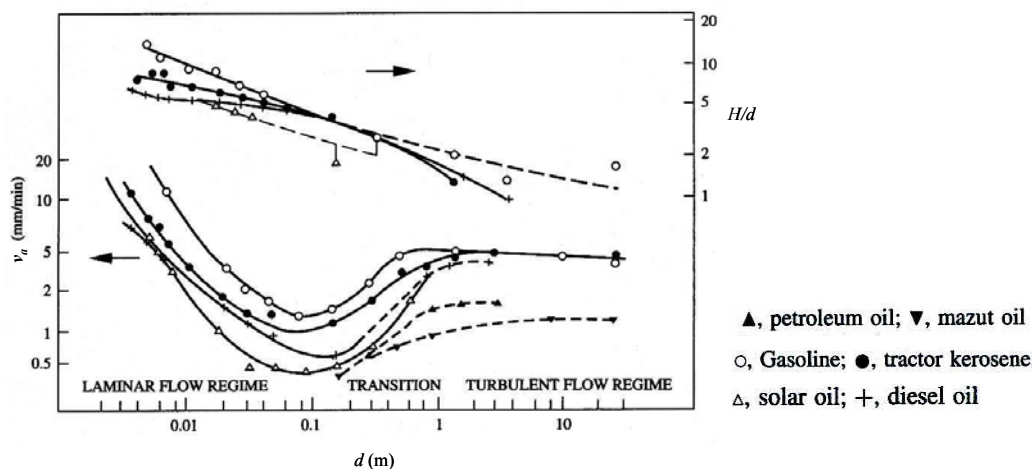


Abb. 2.2: Abbrandgeschwindigkeiten $v_a(d)$ und relative Flammenlängen H/d als Funktion des Durchmessers d für unterschiedliche Brennstoffe [12,16]

Für $d > 1$ m ist die Abbrandgeschwindigkeit v_a von flüssigen Brennstoffen (z. B. Methanol, Butan, Hexan und Benzin) nach Burgess [17] und Hetzberg [18] unabhängig von d nach Gl. (2.5) vereinfacht berechenbar:

$$v_{a,max} = 1.27 * 10^{-6} \frac{\Delta H_c}{\Delta H_v} \quad (2.5)$$

Bei Poolbränden von Flüssigkeitsgemischen sind die Abbrandgeschwindigkeiten während der gesamten Brenndauer nicht unbedingt konstant. Die maximalen Abbrandgeschwindigkeiten $v_{a,max}$ von Flüssigkeitsgemischen können nach Grumer [19] wie folgt berechnet werden:

$$v_{a,max} = 1.27 * 10^{-6} \frac{\sum_{i=1}^n n_i \Delta \tilde{H}_{c_i}}{\sum_{i=1}^n n_i \Delta \tilde{H}_{v_i} + \sum_{i=1}^n \tilde{M}_i \int_{T_a}^{T_b} c_p(T) dT} \quad (2.6)$$

Die berechneten Abbrandgeschwindigkeiten nach Gl. (2.6) ergeben gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten [20].

2.1.2 Pooldurchmesser

Sobald sich eine auslaufende Brennstoffmenge auf dem Boden oder auf Wasser ausbreitet und eine Entzündung erfolgt, entwickelt sich ein im Durchmesser d wachsendes Lachen- oder Poolfeuer. Die Szenarien infolge ausgelaufener Flüssigkeiten sind je nach der Art der Freisetzung und der Zeitdauer Δt unterschiedlich, wobei die nachfolgend verwendeten Begriffe „kurze Zeit“ und „lange Zeit“ abhängig von der ausgelaufenen Menge sowie den Eigenschaften der Flüssigkeit und der Umgebung sind [20].

1. Kontinuierliches Auslaufen, mit einer bestimmten (konstanten) Freisetzungsrate für „lange Zeit“.
2. Plötzliches Auslaufen, innerhalb sehr „kurze Zeit“.
3. Quasi-kontinuierliches Auslaufen, ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen wird in einer gewissen Zeit mit zeitabhängiger Rate freigesetzt.

Allgemein ist der Durchmesser d der sich ausbildenden Lache oder des entstehenden Pools abhängig von Art und Menge des freigesetzten Brennstoffes und dessen Abbrandrate v_a . Bei kontinuierlichem Auslaufen ist die Abbrandrate proportional zur Auslaufrate \dot{V}_f und der Pooldurchmesser d_{eq} wird wie folgt berechnet [20]:

$$d_{eq} = 2 \left(\frac{\dot{V}_f}{\pi v_a} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

Gl. (2.7) gilt für große Pooldurchmesser d , bei denen der Wärmeeintrag hauptsächlich durch Strahlung entsteht. Es wird hierbei angenommen, dass der Massenverlust innerhalb des brennenden Pools konstant bleibt. Die Zeit t_{eq} für die Ausbildung des „stationären“ Pooldurchmessers ist abhängig von der tatsächlichen Erdbeschleunigung g' und kann wie folgt berechnet werden:

$$t_{eq} = 0.564 \frac{d_{eq}}{(g' v_a d_{eq})^{1/3}}, \quad (2.8)$$

$$g' = g \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_{H_2O}} \right)$$

Beim plötzlichen Auslaufen, breitet sich der Pooldurchmesser d zeitabhängig weiter aus, bis der Brennstoff komplett verbraucht ist. Der Durchmesser $d(t)$ in Abhängigkeit der Zeit für plötzliches Auslaufen lässt sich wie folgt berechnen:

$$\left(\frac{d(t)}{d_m} \right)^2 = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{t}{t_m} \right) \left(1 + \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right) \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right)$$

$$d_m = 2 \left(\frac{V_f g'}{v_a} \right)^{1/8} \quad (2.9)$$

$$t_m = 0.6743 \left(\frac{V_f}{g v_a^2} \right)^{1/4}$$

Der durch Gl. (2.9) berechnete Pooldurchmesser gilt somit nur für kurze Zeit und ist größer als der sich tatsächlich ausbildende Pooldurchmesser.

In Abb. 2.3 ist der Zusammenhang zwischen dem Pooldurchmesser d , der Dauer t des Auslaufens und dem Volumen V_f des Brennstoffes in einen Diagramm dargestellt.

Der maximale Durchmesser d_m ist bei komplettem Verbrauch des Brennstoffes erreicht, wie in Abb. 2.3 zu sehen. Folglich existiert der maximale Durchmesser d_m nur für kurze Zeit beim plötzlichen Auslaufen.

Der maximale Durchmesser d_m hat daher in der Realität keinen großen Einfluss auf die gesamte Wärmestrahlung eines Poolfeuers.

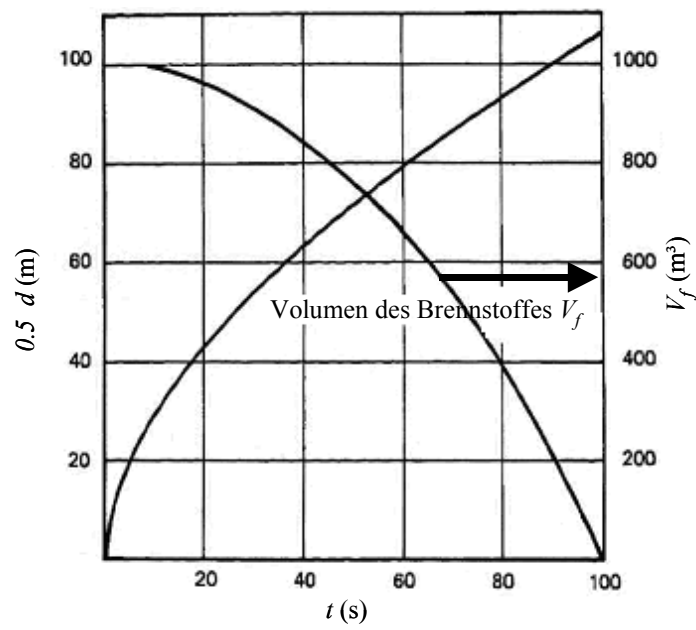


Abb. 2.3: Pooldurchmesser d und die Änderung des Volumens V_f während der Auslaufzeit t [20]

2.1.3 Flammenlänge

Die Flammenlänge wird allgemein als maximale sichtbare Länge oder zeitlich gemittelte sichtbare Länge definiert [22]. Die vom menschlichen Auge erfassbare sichtbare Wellenlänge liegt bei etwa $380 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$, i. A. ist es jedoch schwierig die sichtbare Flammenlänge genau zu bestimmen. Eine andere Definition basiert auf der Flammenkontur der Isolinie stöchiometrischer Zusammensetzung [23].

Die Notwendigkeit die Flammenlänge im sicherheitstechnischen Zusammenhang zu bestimmen besteht darin, dass die Flammenlänge bei gegebener Flammenbreite mit der Wärmestrahlung korreliert: Wird bei der Bestimmung der Flammenlänge der relativ kalte Anteil der Rußsäule der Flamme mit einbezogen, kann auch die Wärmestrahlung als integraler Mittelwert über die Zeit und die Fläche nur einen niedrigeren Wert erreichen. Wird hingegen nur der sichtbare Teil der Flamme als strahlende Fläche in Bezug genommen, so ergibt sich auch eine entsprechend hohe Wärmestrahlung.

Die Flammenlänge H wird häufig nicht absolut sondern bezogen auf den Pooldurchmesser d angegeben. Wie in [24] – [30] gezeigt wird, variiert das experimentell oder theoretisch abgeleitete Flammenlänge/Flammdurchmesser-Verhältnis H/d (relative Flammenlänge) von 0.2 bis 4.5 je nach Pooldurchmesser, Windeinfluss und Art des Brennstoffes. In Abb. 2.4 ist der Zusammenhang zwischen der dimensionslosen Abbrandgeschwindigkeit und der Flammenlänge H/d [20] dargestellt.

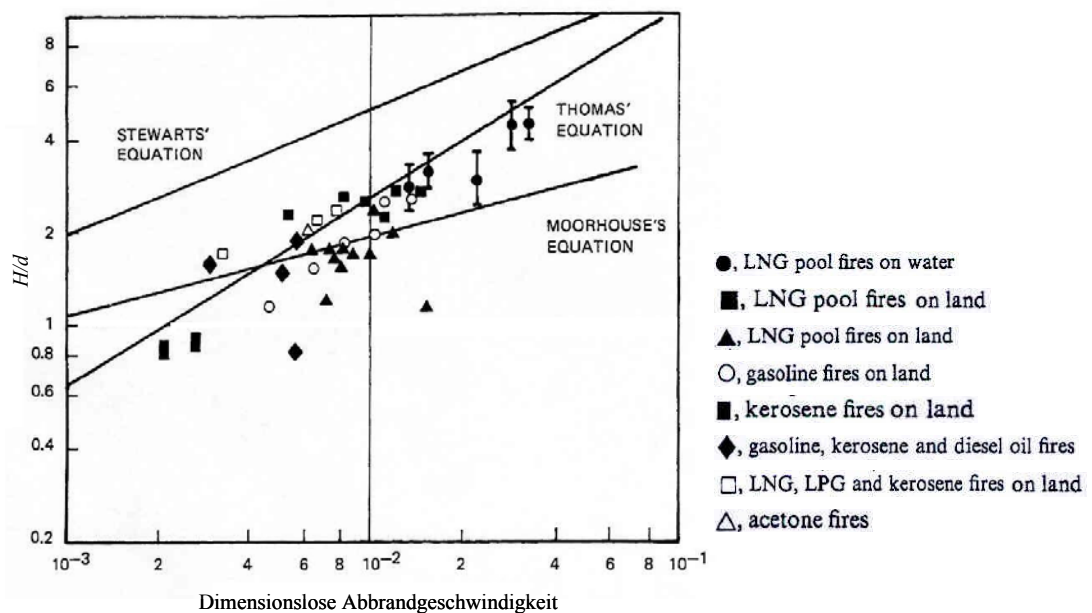


Abb. 2.4: Zusammenhang zwischen der relativen Flammenlänge und der dimensionslosen Abbrandgeschwindigkeit [20]

2 Theoretische Grundlagen

Die Flammenlänge H lässt sich aus den empirischen Korrelationen von Thomas [24], Stewart [25], Moorhouse [26] und Heskestad [30] näherungsweise berechnen. Wie in Abb. 2.4 zu sehen, ergibt die Thomas-Gleichung eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

Die sichtbare Flammenlänge ohne Windeinfluss entsprechend Thomas ist nach Gl. (2.10) berechenbar, wobei die Gleichung auf Experimenten mit Holzfeuern beruht:

$$\frac{H}{d} = 42 \left(\frac{\dot{m}''}{\rho_a \sqrt{gd}} \right)^{0.61} \quad (2.10)$$

Modifizierungen und Korrekturen dieser Beziehung für den Einfluss von Seitenwind führten zu folgender Gleichung:

$$\frac{H}{d} = 55 \left(\frac{\dot{m}''}{\rho_a \sqrt{gd}} \right)^{0.67} (u^*)^{-0.21}, \quad (2.11)$$
$$u^* = \frac{u_w}{\left(\frac{g \dot{m}'' d}{\rho_v} \right)^{1/3}}$$

Die Berechnung der Flammenlänge nach Stewart bezieht die Eigenschaften der Brennstoffe ein:

$$\frac{H}{d} = 14.73 \left(\frac{\omega(r + \omega / \rho_0')}{(1 - \omega)^5} \right) \left(\frac{\dot{m}''}{\rho_a \sqrt{gd}} \right)^{0.4} \quad (2.12)$$

Für flüssiges Methan kann Gl. (2.12) vereinfacht werden:

$$\frac{H}{d} = 31.4 \left(\frac{\dot{m}''}{\rho_a \sqrt{gd}} \right)^{0.4} \quad (2.13)$$

Wie in Abb. 2.4 dargestellt, zeigen die Flammenlängen nach Stewart keine besonders gute Übereinstimmung mit Experimenten.

Gl. (2.14) nach Moorhouse wurde auf der Basis von Experimenten mit LNG Poolflammen entwickelt. Der Windeinfluss ist in Gl. (2.14) bereits berücksichtigt:

$$\frac{H}{d} = 6.2 \left(\frac{\dot{m}''}{\rho_a \sqrt{gd}} \right)^{0.254} (u_{10}^*)^{-0.044} \quad (2.14)$$

Die Berechnung der Flammenlänge nach Heskestad beruht auf Experimenten mit Kohlenwasserstoffflammen, ohne Berücksichtigung des Windeinflusses:

$$\frac{H}{d} = -1.02 + 3.7 (\dot{Q}^*)^{2/5}, \quad (2.15)$$

$$\dot{Q}^* = \frac{\dot{Q}}{\rho_a c_p T_a d^2 \sqrt{gd}}$$

Die Wärmefreisetzungsrate \dot{Q} ist nach

$$\dot{Q} = \dot{m}'' \Delta H_{c,eff} A \quad (2.16)$$

zu berechnen.

Die dimensionslose Wärmefreisetzungsrate \dot{Q}^* ist nach Zukoski [31] als Kennzahl für auftriebsbehaftete Strömungen definiert, die der Quadratwurzel einer Froude-Zahl entspricht: Eine große Froude-Zahl kennzeichnet Flammen, die mit hohem Anfangsimpuls aus Düsen austreten, weshalb für die Strömungsgeschwindigkeit des Strahls zunächst die Strömungsgeschwindigkeit der Brennstoffzufuhr maßgebend ist. Eine kleine Froude-Zahl kennzeichnet hingegen Flammen mit geringem Anfangsimpuls, d.h. die Strömungsgeschwindigkeit des Strahls resultiert überwiegend aus dem Auftrieb durch die Verbrennung wie dies z. B. bei der Verbrennung von Flüssigkeiten in Wannen oder von Lagergütern der Fall ist. Eine Froude-Zahl von 1 weist auf Gleichungen von Auftriebskraft und Trägheitskraft hin.

2 Theoretische Grundlagen

Die Abhängigkeit der sichtbaren Flammenlänge H/d von der Froude-Zahl Fr kann im Wesentlichen durch drei Gleichungen wiedergegeben werden, die sich auf verschiedene Froude-Zahl Bereiche beziehen.

	$\dot{Q}^* (\cong \sqrt{Fr})$	H/d
Trägheitseinfluss \ll Auftriebseinfluss	$\dot{Q}^* \leq 0.1$	$H/d \propto (\dot{Q}^*)^2$
Trägheitseinfluss $<$ Auftriebseinfluss	$0.1 \leq \dot{Q}^* \leq 1.0$	-
Trägheitseinfluss $>$ Auftriebseinfluss	$1.0 \leq \dot{Q}^*$	$H/d \propto (\dot{Q}^*)^{2/5}$

Tab. 2.1: Abhängigkeit der sichtbaren Flammenlänge H/d von der Froude-Zahl Fr [32]

2.1.4 Flammenneigung

Unter Einfluss des Windes neigt sich die Flamme in Windrichtung und es bildet sich ein bestimmter Winkel θ . Abb.2.5 stellt diesen Zusammenhang zwischen Flamme und Neigungswinkel θ schematisch dar.

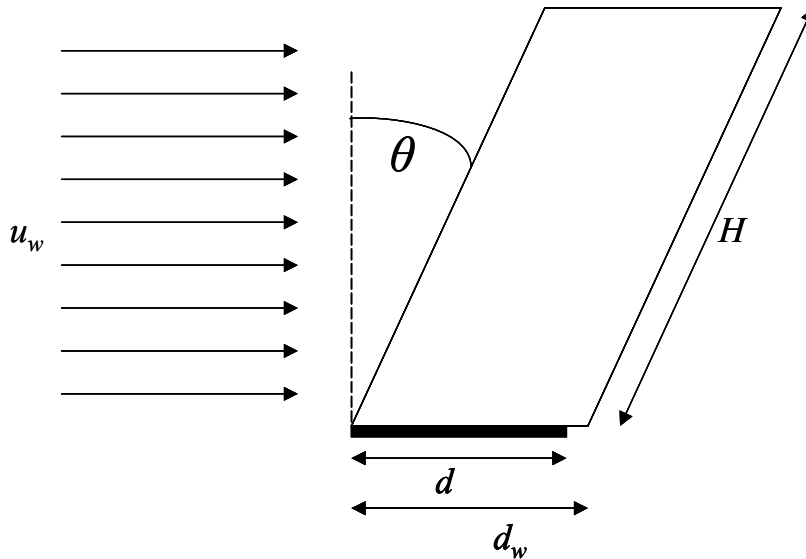


Abb. 2.5: Flamme und Neigungswinkel θ der Flamme bei Windeinfluss

Zahlreiche Labor-Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die Flammenneigung über die Froude-Zahl und die Reynolds-Zahl berechnen lässt. Im Allgemeinen ist der Flammenneigungswinkel θ mit Gleichungen von Welker und Sliepcevich [33], Thomas [24] und der AGA (American Gas Association) [34] zu berechnen. Nach Welker und Sliepcevich kann der Neigungswinkel θ wie folgt berechnet werden:

$$\frac{\tan \theta}{\cos \theta} = 3.3 (Fr)^{0.07} (Re)^{0.8} \left(\frac{\rho_v}{\rho_a} \right)^{-0.6} \quad (2.17)$$

$$\text{mit } Re = \frac{u_w d}{\nu} \text{ und } Fr = \frac{u_w^2}{gd}.$$

Die nach Welker und Sliepcevich berechneten Flammenneigungen zeigen jedoch keine besonders gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten (LNG-Feuer).

2 Theoretische Grundlagen

Die Berechnungsformel für den Flammenneigungswinkel θ nach Thomas basiert auf Versuchen mit Holzfeuern:

$$\cos \theta = 0.7 \left(\frac{u_w}{(g \dot{m}'' d (\rho_a)^{-1})^{1/3}} \right)^{-0.49} \quad (2.18)$$

Nach der AGA (American Gas Association) ist der Neigungswinkel θ :

$$\cos \theta = \begin{cases} 1 & \text{für } u^* \leq 1 \\ 1/\sqrt{u^*} & \text{für } u^* \geq 1 \end{cases} \quad (2.19)$$

aus der dimensionslosen Windgeschwindigkeit u^* zu berechnen, die wie folgt definiert ist:

$$u^* = \frac{u_w}{(g \dot{m}'' d (\rho_v)^{-1})^{1/3}} \quad (2.20)$$

Die Windgeschwindigkeit u_w ist hierbei der in einer Höhe $x = 1.6$ m gemessene Wert.

In Abb. 2.6 sind die Flammenneigungswinkel θ brennbarer Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der dimensionslosen Windgeschwindigkeit u_w dargestellt.

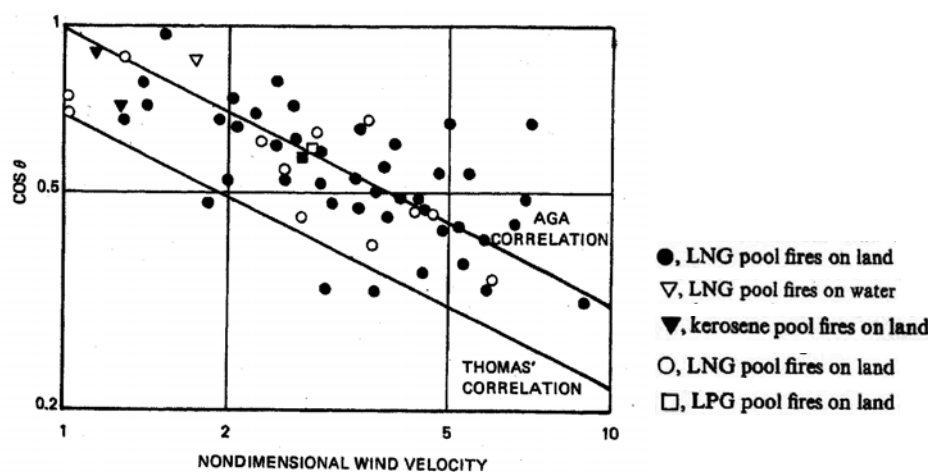


Abb. 2.6: Zusammenhang zwischen dimensionsloser Windgeschwindigkeit u_w und Flammenneigungswinkel θ [20]

Obwohl die gemessenen Flammenneigungswinkel breit gestreut sind, zeigen die nach der AGA-Methode ermittelten Werte eine bessere Übereinstimmung mit Experimenten als die nach Thomas.

2.1.5 Flammendrag

Unter Flammendrag wird die Ausdehnung der Flammenbasis in Windrichtung verstanden. Wie in Abb. 2.5 zu sehen, ist auch der Flammendrag d_w stark abhängig von der Windgeschwindigkeit.

Welker und Sliepcevic stellen ausgehend von Kohlenwasserstoff-Bränden den folgenden Zusammenhang zwischen Flammendrag und Froude-Zahl auf:

$$\frac{d_w}{d} = 2.1(Fr)^{0.21} \left(\frac{\rho_v}{\rho_a} \right)^{0.48} \quad (2.21)$$

Moorhouse hat seine Gleichung für den Flammendrag,

$$\frac{d_w}{d} = 1.5(Fr)^{0.069}, \quad (2.22)$$

aus LNG-Poolfeuer-Experimenten hergeleitet, wobei die Froude-Zahl ausgehend von der in der Höhe $x = 10$ m gemessenen Windgeschwindigkeit berechnet wurde.

Der Flammendrag nach der Gl. (2.22) zeigt eine gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Daten. Für Kohlenwasserstoff-Poolfeuer gilt die folgende Beziehung zur Berechnung des Flammendrags:

$$\frac{d_w}{d} = 1.25(Fr_{10})^{0.069} \left(\frac{\rho_v}{\rho_a} \right)^{0.48} \quad (2.23)$$

Generell ist ein Flammendrag bei rechteckigen Poolfeuern deutlich zu beobachten, wobei die Flammenform erhalten bleibt, die Flammenfläche und damit auch die Wärmestrahlung aus der Flamme aber zunimmt. Bei kreisförmigen Poolfeuern wird die Flammenform unter Windeinfluss mehr elliptisch. Folglich ändert sich die Einstrahlzahl von der Flamme bis auf dem Empfängerflächenelement nach der Bildung des Flammendrags.

2.1.6 Flammengeschwindigkeit

Die Flammengeschwindigkeit (auch Zünd- oder Verbrennungsgeschwindigkeit) u ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennungsreaktion in einem Brenngas-Luftgemisch. Diese hängt von der Brenngaszusammensetzung, vom Mischungsverhältnis mit Luft oder Sauerstoff und von Druck und Temperatur ab und wird je nach der Art der Flamme als laminare oder turbulente Flammengeschwindigkeit bezeichnet [35].

Die laminare Flammengeschwindigkeit u_l ist die Geschwindigkeit mit der sich eine ebene ungestörte Flamme durch ein ruhendes vorgemischtes Brennstoff/Luft-Gemisch ausbreitet. Sie hängt nur von der Zusammensetzung des Gemisches sowie von Druck und Temperatur ab und ist daher eine stoffspezifische Größe. Der Einfluss des Druckes und der Temperatur der Brennstoff-Luft-Mischung auf die laminare Flammengeschwindigkeit wird in Abb. 2.7 gezeigt.

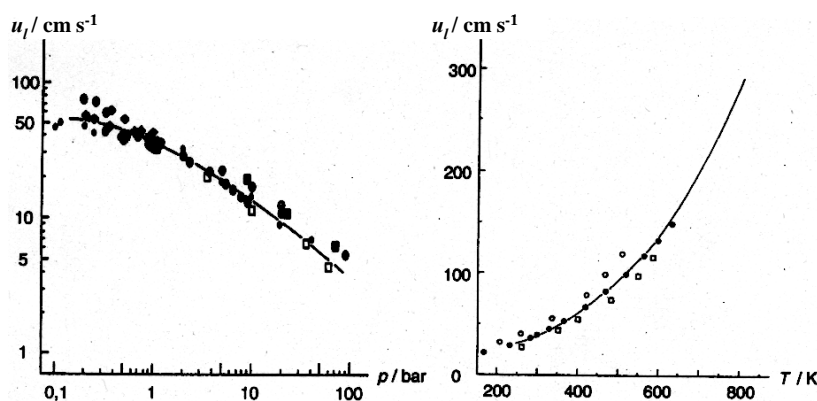


Abb. 2.7: Druckabhängigkeit von u_l für $T = 298 \text{ K}$ (links) und Temperaturabhängigkeit von u_l für $p = 1 \text{ bar}$ (rechts) in stöchiometrischen Methan-Luft-Gemischen [35]

Wie in Abb. 2.7 zu sehen, vermindert eine Druckerhöhung des Brennstoff-Luft-Gemisches die Flammengeschwindigkeit und folglich die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Änderung, die bei einer brennbaren Gasmischung eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Flammentemperatur bewirkt, erhöht zugleich die Stabilität der Verbrennung.

Die turbulente Flammengeschwindigkeit u_t kommt dadurch zustande, dass die Flamme nicht mehr laminar sondern durch Streckungsvorgänge aufgefaltet ist. Eine Näherung zwischen turbulenter und laminarer Flammengeschwindigkeit u_t/u_l wird in Gl. (2.24) vorgestellt:

$$\frac{u_t}{u_l} = 0.18 d_0^{0.28} Re_0^{0.24} \quad (2.24)$$

Ist die Flammengeschwindigkeit höher als die Strömungsgeschwindigkeit, kann die Flamme durch Flammenrückschlag erlöschen. Ist die Flammengeschwindigkeit niedriger als die Strömungsgeschwindigkeit, erlischt die Flamme durch Flammenabheben. Für eine stabile Verbrennung müssen Abheben und Rückschlag vermieden werden.

2.1.7 Flammentemperatur

Die Flammentemperaturen befinden sich zwischen 1000 K und 10 000 K im Übergangsbereich von heißen Gasen und Plasma, folglich lassen sie sich als Tieftemperatur-Plasma charakterisieren.

In derartigen Flammen kommt es häufig, besonders in den Gebieten der Reaktionszonen oder durch unvollständige Verbrennung, zu oft erheblichen Abweichungen vom thermischen und chemischen Gleichgewicht.

Eine thermodynamische Temperatur ist nur an den Orten der Flamme definiert, in denen zu jedem Zeitpunkt die Maxwell-Boltzmann-Verteilung vorliegt, d. h. wenigstens wo das lokale thermodynamische Gleichgewicht vorliegt.

Im Allgemeinen treten in Flammen Abweichungen vom Gleichgewicht, je nach dem speziellen Messverfahren auf. Es ist daher notwendig, dass zwischen Translations-, Vibrations-, Rotations-, Dissoziations- und Ionisations-Temperatur unterschieden werden muss [43]. Hierbei wird meist die Translationstemperatur als die „tatsächliche“ Flammentemperatur betrachtet [36].

Von zahlreichen Flammentemperatur-Messmethoden, die in [37,38,43] zusammengestellt sind, kommen Thermoelement-, interferometrisches-, spektroskopisches- und pyrometrisches Messverfahren für die Messungen der Flammentemperatur in Frage.

Die Flammentemperatur ändert sich mit der Zeit axial und auch querschnittsrichtlich, besonders am Rand und an der Spitze der Flamme, so dass im Allgemeinen die ermittelte Flammentemperatur ist bezogen auf die axiale Mitte der Flamme oder gemittelte Flammentemperatur.

Die theoretische Flammentemperatur „adiabatische Flammentemperatur“ wird jedoch berechnet. Es wird hierbei angenommen dass der Verlust von Wärmestrahlung bzw. Wärme in einem Verbrennungssystem gleich „null“ ist. Diese Voraussetzung entspricht nicht der realen Verbrennung, so dass die berechnete adiabatische Flammentemperatur als maximale theoretische Flammentemperatur gilt. Die adiabatischen Flammentemperaturen von verschiedenen Brennstoffen liegen im Bereich von 1600 K bis 2600 K [37,38].

Aus sicherheitstechnischen Gründen kommt es häufig in Frage, bei welcher Temperatur und welchem Druck eine spontane Zündung stattfinden kann.

Abb. 2.8 stellt den Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Druck bei einer spontanen Zündung schematisch dar.

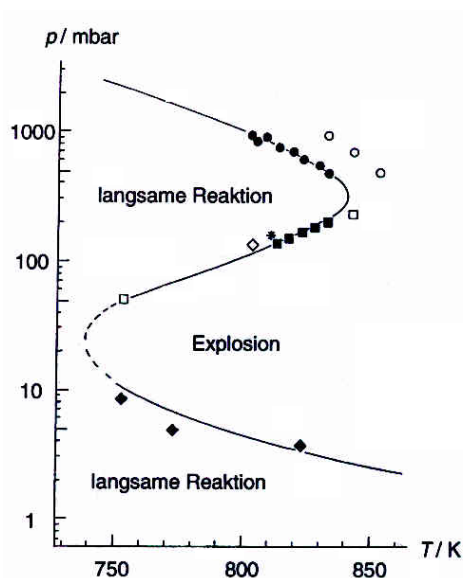


Abb. 2.8: p - T -Zünddiagramm

Befindet sich eine Knallgas Mischung in einem heißen Gefäß, so stellt man fest, dass für bestimmte Werte von Temperatur und Druck eine spontane Zündung stattfindet. Bei sehr niedrigem Druck ($p < 5$ mbar) findet keine Zündung statt, sondern nur eine sehr langsame chemische Reaktion statt, da die durch chemische Reaktionen in der Gasphase gebildeten Radikale an die Gefäßwand diffundieren und schließlich zerstört werden. Überschreitet man einen bestimmten Druck, so tritt eine spontane Zündung ein, weil die Diffusion der Radikale an die Wand und die Zerstörung der Radikale die Bildung der Radikale in der Gasphase nicht mehr kompensieren kann. Oberhalb eines Druckes von 100 mbar findet wiederum keine Zündung statt, da in der Phase die Kettenverzweigungs- und Kettenabbruchsreaktionen in der Gasphase konkurrieren.

2.2 Bisherige Modelle großer Pool- und Tankfeuer

2.2.1 Semi-empirische Strahlungsmodelle

Eine der wichtigsten Gefahrenquellen von Schadenfeuern ist die Wärmestrahlung. Um die Wärmestrahlung von Flammen in Abhängigkeit des Abstandes zwischen der Flammenoberfläche und einem Empfängerflächenelement bestimmen zu können, liegen verschiedene semi-empirische Modelle vor, wie z. B. das Punktquellen-Strahlungsmodell (PS), das Zylinderflammen-Strahlungsmodell (ZFS), das Zweizonen-Strahlungsmodell (ZZS) und das „Organisierte Strukturen-Strahlungsmodell (OSRAMO II und OSRAMO III)“ [39-41]. Diese Modelle basieren auf empirischen Parametern, die durch vielfältige Einflussgrößen, z. B. Windstärke, Windrichtung, Gelände und Bebauung, bedingt sind. Aufgrund der relativ einfachen mathematischen Zusammenhänge werden die semi-empirische Modelle allgemein zur quantitativen Auswertung verwendet [39].

2.2.1.1 Punktquellen-Strahlungsmodell (PS)

Das Punktquellen-Strahlungsmodell (PS) setzt als wichtigste Annahme voraus, dass die Flamme durch eine punktförmige Strahlungsquelle repräsentiert werden kann. Zudem soll die abgegebene Strahlungsenergie ein Teil f_{rad} der freiwerdenden Verbrennungsenthalpie $-\Delta H_c$ sein. In Abb. 2.9 ist das Punktquellen-Strahlungsmodell (PS) schematisch dargestellt.

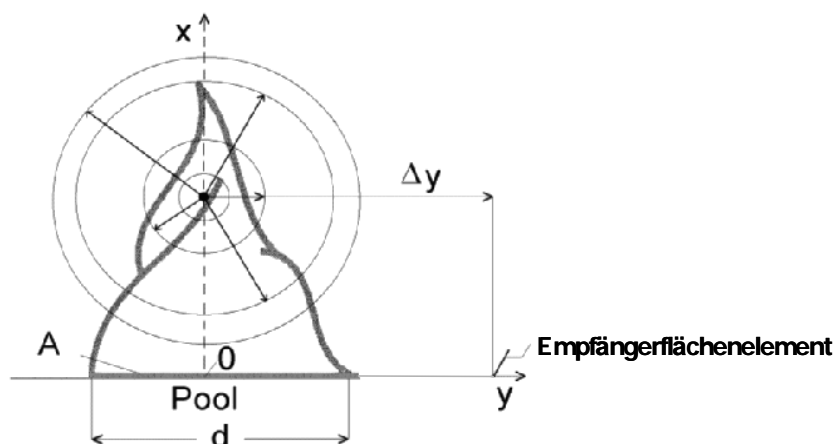


Abb. 2.9: Punktquellen-Strahlungsmodell (PS) [39]

Damit ergibt sich für die Bestrahlungsstärke E auf konzentrischen Kreisen vom Radius Δy um die Quelle der Zusammenhang [42]:

$$E = \frac{f_{rad} \dot{m}'' A (-\Delta H_c)}{4\pi(\Delta y^2)}, \quad A = \frac{\pi d^2}{4} \quad (2.25)$$

Für den Strahlungsanteil f_{rad} gibt es bisher nur empirische Korrelationen. Das Modell ist für kleine Abstände Δy vom Emissionspunkt unbrauchbar und überschätzt die Wärmestrahlungen in Nähe der Flamme. Erst für $\Delta y > 5 d$ lässt sich das Modell näherungsweise verwenden.

2.2.1.2 Zylinderflammen-Strahlungsmodell (ZFS)

Das Zylinderflammen-Strahlungsmodell (ZFS) geht davon aus, dass die Wärmestrahlung insbes. von glühenden Rußteilchen emittiert wird. Weiterhin wird angenommen, dass das gesamte sichtbare Flammenvolumen die Wärmestrahlung emittiert. Dieses Modell postuliert als abstrahlende Fläche die Oberfläche eines kohärent kreisförmigen Zylinders vom Pooldurchmesser d und der Flammenlänge H . Seitenwind kann durch die Zylinderneigung gegenüber der Vertikalen berücksichtigt werden. Homogene und isotrope Emissionseigenschaften der Rußpartikel werden im Inneren der Flamme angenommen. Der Emissionskoeffizient soll für alle Wellenlängen einen konstanten Wert des grauen Strahlers annehmen. Abb. 2.10 stellt ein solches Zylinderflammen-Strahlungsmodell (ZFS) schematisch dar.

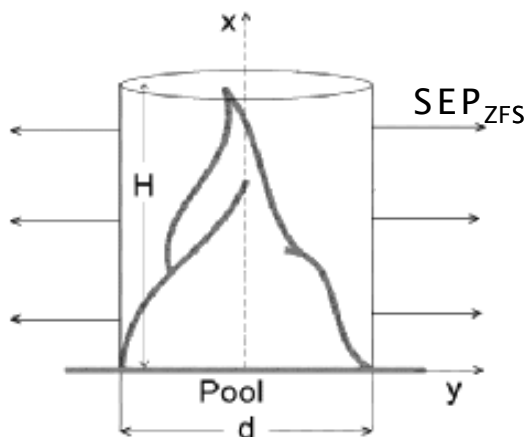


Abb. 2.10: Zylinderflammen-Strahlungsmodell (ZFS) [39]

2 Theoretische Grundlagen

Wenn eine einheitliche Flammentemperatur T_F angenommen wird, lässt sich die SEP (Surface Emissive Power) berechnen nach [20,39]:

$$SEP = \varepsilon_F \sigma (T_F^4 - T_a^4) \quad (2.26)$$

Aus der SEP_{ZFS} kann dann die Bestrahlungsstärke E in der Entfernung Δy von der Flamme nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$E(\Delta y) = \tau_a(\Delta y) \varphi(\Delta y) SEP_{ZFS} \quad (2.27)$$

Für den atmosphärischen Transmissionsgrad gilt $\tau_a < 1$, wenn die Wärmestrahlung zwischen der Flamme und dem Empfängerflächenelement durch Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf teilweise absorbiert und durch Staubpartikel gestreut wird [40]. Der Emissionsgrad ε_F kann bei großen rußenden Schadenfeuern mit Pooldurchmessern $d \geq 3m$ als $\varepsilon_F \approx 1$ angenommen werden [43].

Der prinzipielle Mangel des Zylinderflammen-Strahlungsmodells besteht darin, dass die darin auftretende formale Flammentemperatur T_F in Wirklichkeit nicht konstant, sondern vom Pooldurchmesser d des Brennstoffes abhängig ist.

2.2.1.3 Zweizonen-Strahlungsmodell (ZZS)

Wie in Abb. 2.11 dargestellt ist, wird bei diesem Modell ein Schadenfeuer in zwei Zonen, d. h. in eine heiße Zone (hz) und eine kalte Zone (sz) eingeteilt.

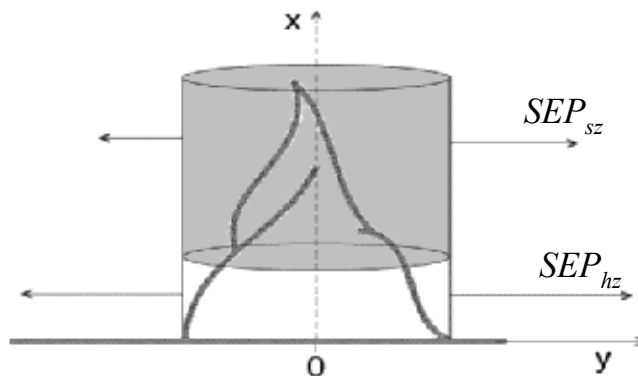


Abb. 2.11: Zweizonen-Strahlungsmodell (ZZS) [39]

Die gesamte mittlere spezifische Strahlung SEP_{ZZS} des Schadenfeuers berechnet sich dann als die Summe der SEP der beiden Zonen [40,41]:

$$SEP_{ZZS}(d) = e^{-sd} SEP_{hz} + (1 - e^{-sd}) SEP_{sz}. \quad (2.28)$$

In dem Fall, wird der Flächenanteil der homogenen und isothermen heißen Zone als e^{-sd} angenommen und der Flächenanteil der kalten Zone als $1 - e^{-sd}$ definiert [40,41].

Der experimentelle Parameter s wurde zu $s = 0.12 \text{ m}^{-1}$ angepasst. In den beiden Teilzonen gelten die konstante spezifische Ausstrahlung $SEP_{hz} = 140 \text{ kW/m}^2$ für die heiße leuchtende Zone der Flamme und die konstante spezifische Ausstrahlung $SEP_{sz} = 20 \text{ kW/m}^2$ für die mit kaltem schwarzem Ruß bedeckten Zonen. Das ZZS stimmt bis $d \approx 10 \text{ m}$ besser mit Messungen überein als das ZFS, für $d > 10 \text{ m}$ treten jedoch zunehmend Abweichung auf.

2.2.1.4 Organisierte Strukturen-Strahlungsmodelle (OSRAMO II, OSRAMO III)

Die „Organisierten Strukturen-Strahlungsmodelle“ (OSRAMO II, OSRAMO III) [44] berücksichtigen erstmals die Wärmestrahlung heißer Reaktionszonen (re), von hot spots (hs) sowie relativ kalter Rußballen (sp). In Abb. 2.12 sind diese dissipative organisierten in einem JP-4 Poolfeuer ($d = 25 \text{ m}$) zu sehen.

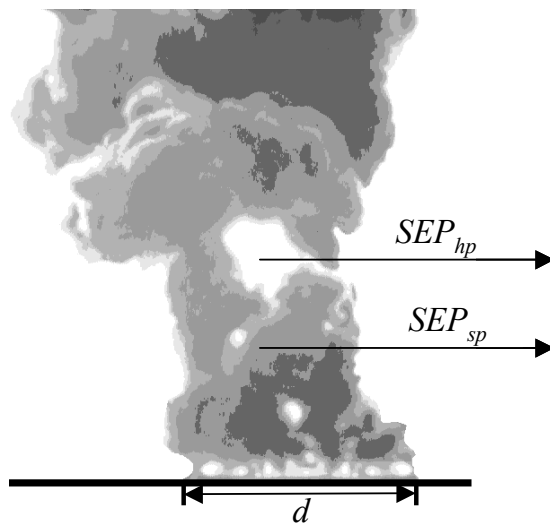


Abb. 2.12: Organisierte dissipative Strukturen (hs, sp) in einem JP-4 Poolfeuer ($d = 25 \text{ m}$) [39]

2 Theoretische Grundlagen

Mit OSRAMO II und III lassen sich neben vielen flammenphysikalischen Größen auch physikalisch begründete Sicherheitsabstände berechnen. Hierbei werden drei homogene Flammenzonen bzw. organisierte Strukturelemente unterschieden, die Strahlungsenergie durch Emission, Absorption und Transmission untereinander austauschen [44,45]:

1. sehr heiße (T_{re}) reaktive Flammenzonen (Index re) im Inneren der Flamme, die den Verbrennungswärmestrom nach außen transportieren und dabei z. T. absorbieren
2. heiße (T_{hs}) hot spots (Index hs), die eine intensive thermische Strahlung, ebenfalls an der Flammenoberfläche aufweisen und insbes. emittieren
3. kalte (T_{sp}) an der äußeren Flammenoberfläche sichtbare Rußballen (Index sp), die insbes. absorbieren

Damit ist die gesamte spezifische Ausstrahlung $SEP_{tot,OS}(d)$ der Flamme durch eine gewichtete Summe der beiden Strukturelemente, hot spots und Rußballen gegeben [41,45]:

$$SEP_{tot,OS}(d) = a_{hs}(d)SEP_{hs}(d) + (1 - a_{hs}(d))SEP_{sp}(d) \quad (2.29)$$

mit den durchmesserabhängigen spezifischen Ausstrahlungen der hot spots und Rußballen:

$$SEP_{hs}(d) = \hat{\tau}_{hs}(1 - \hat{\tau}_{re})\sigma(T_{re}^4 - T_a^4) + (1 - \hat{\tau}_{hs})\sigma(T_{hs}^4 - T_a^4) \quad (2.30)$$

$$SEP_{sp}(d) = \hat{\tau}_{sp}(1 - \hat{\tau}_{re})\sigma(T_{re}^4 - T_a^4) + (1 - \hat{\tau}_{sp})\sigma(T_{sp}^4 - T_a^4) \quad (2.31)$$

Dabei sind die modifizierten effektiven Durchlassgrade $\hat{\tau}_i$ der Strukturelemente $i = re, hs, sp$ ebenfalls abhängig vom Durchmesser d und gegeben durch:

$$\hat{\tau}_i(d) = \exp(-\alpha_{eff,i}d) \quad (2.32)$$

Die Flächenanteile in Gl. (2.29) sind bestimmt durch:

$$a_{sp}(d) = \exp\left(-\frac{d_0}{d}\right)^{a_3}, \quad \sum_i a_i = 1. \quad (2.33)$$

Die empirischen Parameter ($d_0, a_3, \alpha_{eff,i}, T_{re}, T_{sp}, T_{hs}$) obiger Gleichungen lassen sich z. B. durch Variation der Parameter längs Gram-Schmidt-orthogonalisierter Suchrichtungen optimal anpassen. In Tab. 2.2 werden die empirischen Parameter für JP-4 und LNG als Beispiel gezeigt.

	T_{re}	T_{hs}	T_{sp}	$\alpha_{eff, re}$	$\alpha_{eff, hs}$	$\alpha_{eff, sp}$	d_0	a_3
	[K]	[K]	[K]	[m^{-1}]	[m^{-1}]	[m^{-1}]	[m]	[-]
JP-4	1413	1329	632	0.380	0.404	1.035	3.260	1.104
LNG	1597	1301	677	0.022	0.093	3.110	102.1	2.714

Tab. 2.2: Werte der OSRAMO II-Parameter für JP-4 und LNG [41]

Damit lassen OSRAMO II und OSRAMO III eine durchmesserabhängige Beschreibung der spezifischen Ausstrahlung $SEP_{OS}(d)$ zu.

2.2.2 CFD (Feld)- Modelle und Integralmodelle

Bei Feldmodellen werden die Zustände des betrachtenden Poolfeuers durch Systeme von nicht linearen, partiellen Differentialgleichungen dargestellt. Diese leiten sich aus den Navier-Stokes-Gleichungen und den Erhaltungs-Gleichungen der Gesamtmasse-, der Spezies-, und der Energie ab.

Für die Lösung dieser Differentialgleichungssysteme werden die betrachteten Raumsysteme in theoretisch infinitesimale Kontrollvolumina unterteilt, in denen homogene Zustände angenommen werden.

Die Lösung ist numerisch sehr aufwändig bzw. nur auf „High end PCs“ möglich. Daraus leitet sich die Bezeichnung „Computational Fluid Dynamic“ (CFD) ab.

Diese CFD-Modelle verwenden hundert oder tausend Volumenelemente. CFD-Modelle lösen zeitabhängige partielle Differentialgleichungen für jedes Volumenelement.

Dieser detaillierte Ansatz ist ziemlich kompliziert und auch zeitaufwändig. Da aber die Differentialgleichungssysteme stets von Randbedingungen abhängig sind, erlaubt dieser Ansatz auch die Abbildung von komplexen Raumgeometrien.

In Tab. 2.3 sind die in der Praxis zur Anwendung kommenden kommerziellen CFD-Modelle aufgelistet. Die Leistungen der Modelle sind je nach den Anwendungen unterschiedlich.

Die Integralmodelle, die als Kompromiss zwischen Semi-empirischen Modellen und CFD-Modellen gelten, sind von den physikalischen Beschreibungen her ähnlich wie die CFD-Modelle, jedoch ist der mathematische Aufwand wesentlich geringer als bei CFD-Modellen.

Modell	Land	Kurzbeschreibung
ALOFT-FT	USA	Rauchausbreitung von Bränden im Freien
ANSYS CFX	weltweit	Universelle CFD-Software
FDS	USA	CFD-Programm speziell für brandabhängige Strömungen
FIRE	Australien	CFD-Modell mit Sprinklerung und gekoppelter fest/flüssig Phase des Brandmaterials um die Abbrandrate und den Löschprozess vorher zu sagen
FISCO-3L	Deutschland/ Norwegen	Feldmodell für einen Raum um die Interaktion von Sprinklerung und Brandgasen mit Fremd- oder natürlicher Belüftung zu untersuchen
FLUENT	USA	Universelle CFD-Software
JASMINE	Großbritannien	CFD-Modell für Brand- und Rauchausbreitung
KOBRA-3D	Deutschland	CFD-Modell für Brand- und Rauchausbreitung
PHOENICS	Großbritannien	Universelle CFD-Software
RMFIRE	Kanada	Zweidimensionales Feldmodell für transiente Berechnung der Rauchausbreitung
SMARTFIRE	Großbritannien	Feldmodell für Brände
SmokeView	USA	Hilfsprogramm zur Visualisierung von FDS-Daten
SOFIE	Großbritannien/ Schweden	CFD-Modell für Brand- und Rauchausbreitung
SOLVENT	USA	CFD-Modell für Brand- und Rauchausbreitung in Tunneln
SPLASH	Großbritannien	Feldmodell, um die Interaktion zwischen Sprinklerung und Brandgasen zu untersuchen
STAR-CD	Großbritannien	Universelle CFD-Software
TUNFIRE	Großbritannien	CFD-Modell für Brand- und Rauchausbreitung in Tunneln
UNSAFE	USA/Japan	Feldmodell für Brände im Freien und Inneren

Tab. 2.3: Zusammenstellung derzeitiger wichtiger CFD Modelle [46]

2.3 Eigenschaften vom Di-tert-butylperoxid (DTBP)

2.3.1 Allgemeines

Organische Peroxide sind Abkömmlinge des Wasserstoffperoxids. Sie weisen als charakteristische Gruppe die $-C-O-O-C-$ auf. Aus der Vielzahl der bekannten organischen Peroxide haben sich ca. 50 Substanzen für industrielle Zwecke als brauchbar erwiesen, z. B. für die Kunststoffherstellung, die Vernetzung von Polymeren und die Härtung von ungesättigten Polyesterharzen. Organische Peroxide zerfallen unter Temperatur- oder Katalysatoreinwirkung in freie Radikale. Die Zerfallsgeschwindigkeit erhöht sich mit steigender Temperatur und Katalysatorkonzentration. Bei ausreichend hoher Temperatur kann spontane Zersetzung erfolgen, die je nach Peroxid-Struktur, Konzentration und Menge unterschiedlich heftig verlaufen kann [21]. Einige organische Peroxide sind explosionsgefährlich, die meisten sind jedoch explosionsfähig [47].

Tab. 2.4 zeigt die wichtigsten Verbindungstypen organischer Peroxide, die sich von bekannten Kohlenstoff – Sauerstoff – Verbindungen durch ein zusätzliches Sauerstoffatom – den Peroxo-Sauerstoff oder Aktivsauerstoff – unterscheiden.

Peroxid-Typen	Beispiel		Abkürzung
Dialkylperoxide	Di-tert-butylperoxid	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	DTBP
Hydroperoxide	Tert-butylhydroperoxid	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	TBHP
Perester	Tert-butylperpivalat	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	TBPPI
Perketale	2,2-Di-tert-butylperoxybutan	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	BU
Ketonperoxide	Methyl-ethyl-ketonperoxid	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{OOH} - \text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C} - \text{OOH} \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	MEKP
Persäuren	Peressigsäure	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OOH} \end{array} $	PES
Diacylperoxide	Dilauroylperoxid	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CH}_3 \end{array} $	LP
Peroxydicarbonate	Dicyclohexylperoxydicarbonat	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{O} - \text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array} $	CHPC

Tab. 2.4: Die wichtigsten Typklassen organischer Peroxide und ausgewählte Beispiele [47]

2.3.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Di-tert-butylperoxid (DTBP)

DTBP ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$) ist eine farblose, leichtflüchtige und leichtentzündliche Flüssigkeit, die zu den „Dialkylperoxiden“ gehört. Der Siedepunkt von DTBP liegt bei 110 °C. Die kleine O-O Bindungsenergie von ca. 43.5 kcal/mol begünstigt den leichten Zerfall in Radikale. Die Hauptzerfallsprodukte von DTBP in der Gasphase sind in erster Linie Aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), Ethan (C_2H_6) und Methan (CH_4). Der Zerfall in Radikale ist exotherm und die durch den Zerfall entstehende Wärme beschleunigt die gesamte Zerfallsreaktion des DTBP. Wenn eine vollständige Verbrennung von DTBP näherungsweise angenommen wird, kann die vereinfachte Bruttoverbrennungsreaktion von DTBP in der Gasphase wie folgt geschrieben werden: $2\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2 + 23\text{O}_2 \rightarrow 16\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$.

Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit hängt in der Regel von den Konzentrationen der beteiligten Stoffe ab. Die Temperaturabhängigkeit wird nach der Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k = k_0 e^{\frac{-\tilde{E}_A}{RT}} \quad (2.34)$$

Die Aktivierungsenergie von DTBP liegt im Bereich von $138 \text{ kJ/mol} < \tilde{E}_A < 167 \text{ kJ/mol}$.

Für die erste Ordnung beträgt der prä-exponentieller- oder Frequenzfaktor $k_0 \approx 4.2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (die Zerfallsreaktion verläuft nach der ersten Ordnung).

In Tab. 2.5 werden die physikalisch- chemischen Zerfallsreaktionseigenschaften von DTBP zusammengefasst.

DTBP gehört mit zu den stabilsten organischen Peroxiden, die kommerziell erhältlich sind. Der niedrige Flammpunkt ($< 0 \text{ °C}$) und die geringe elektrische Leitfähigkeit bei 20 °C ($< 3 \text{ pS/m}$) sind besondere Gefahrenmerkmale des DTBP. Das DTBP wird industriell als Initiator (Radikalspender) für die Polymerisation von Monomeren, die Vernetzung von Polyethylen und die Modifizierung von Polypropylen verwendet.

Physikalisch-chemische Eigenschaften von DTBP	
Farbe	Farblos
Dichte bei 20 °C	ca. 0.790 g/cm ³
Dynamische Viskosität bei 20 °C	ca. 0.800 mPa s
Brechungsindex bei 20 °C	ca. 1.389
Schmelzpunkt	– 35 °C
Siedebereich	110 - 116 °C
Erstarrungspunkt	< – 25 °C
Mischbarkeit	nicht mischbar mit Wasser, mischbar mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln, z. B. aliphat. Kohlenwasserstoffen
Aktivsauerstoff (berechnet)	10.940 %

Tab. 2.5: Physikalisch-chemische Eigenschaften von DTBP [47-49]

2.3.3 Sicherheitstechnisch relevante Eigenschaften von DTBP

Der Transport gefährlicher Güter wird durch nationale und internationale Vorschriften geregelt. In Deutschland regeln die Gefahrgutverordnungen für Straße, Eisenbahn, See- und Binnenschifffahrt (GGVS, GGVE, GGVSee, GGVBinSch) den Transport von giftigen, explosiven, entzündbaren und anderen gefährlichen Substanzen. Nach den Gefahrgutverordnungen sind die Gefahrgüter in 13 Klassen eingeteilt.

Gefahrgutklasse	Stoffe
Klasse 1	Explosive Stoffe und Gegenstände
Klasse 2	Verdichtete, verflüssigte oder unter Druck gelöste Gase
Klasse 3	Entzündbare flüssige Stoffe
Klasse 4.1	Entzündbare feste Stoffe
Klasse 4.2	Selbstentzündliche Stoffe
Klasse 4.3	Stoffe, die in Berührung mit Wasser entzündliche Gase entwickeln
Klasse 5.1	Entzündend (oxidierend) wirkende Stoffe
Klasse 5.2	Organische Peroxide
Klasse 6.1	Giftige Stoffe
Klasse 6.2	Ekelerregende oder ansteckungsgefährliche Stoffe
Klasse 7	Radioaktive Stoffe
Klasse 8	Ätzende Stoffe
Klasse 9	Sonstige gefährliche Stoffe und Gegenstände (nur GGVS)

Tab. 2.6: Gefahrgutklassen in Deutschland [50]

DTBP wurde für den Transport in Klasse 5.2, Organisches Peroxid Typ E, flüssig, UN-Nr. 3107, eingestuft. Es ist gekennzeichnet durch eine Self-Accelerating-Decomposition-Temperature (SADT) von 85 °C [51] und eine Halbwertszeit, die den charakteristischen thermischen Zerfall von organischen Peroxiden beschreibt, von 1 h bei 146 °C. Daher ist bei Transport und Lagerung dieses Peroxids keine besondere Kühlung erforderlich.

DTBP ist eine leichtflüchtige und leichtentzündliche Flüssigkeit mit einem Flammpunkt unter 0 °C. Die Dämpfe bilden mit Luft explosive Gemische, die durch Funken gezündet werden können. Gemische in reiner Stickstoffatmosphäre sind dagegen erst oberhalb von 55 °C zündfähig. Die Entzündbarkeit von DTBP kann daher unterhalb von 55 °C durch Inertisierung

mit Stickstoff wirksam herabgesetzt werden, vorausgesetzt, dass eine Restsauerstoffkonzentration von unter 1 % eingehalten wird. DTBP ist sehr empfindlich in Bezug auf statische Elektrizität. Funken mit einer Energie von nur 0.1 mJ sind ausreichend, um Produktdämpfe zu entzünden. Das Gefahrenpotential durch statische Elektrizität wird durch die extrem niedrige elektrische Leitfähigkeit von DTBP noch vergrößert, da elektrische Ladungen, die sich in dem fließenden Produkt bilden, nur sehr langsam abgeführt werden können. DTBP-Dämpfe können nicht nur durch elektrische Entladungen, sondern auch durch Kontakt mit heißen Oberflächen gezündet werden. Brennende Dämpfe können auch die darunter liegende flüssige Phase entzünden. Die Selbstentzündungstemperatur liegt bei 160 °C. DTBP ist im Vergleich zu anderen organischen Peroxiden weniger empfindlich gegen Verunreinigungen durch unverträgliche Substanzen, wie z. B. starke Säuren und Basen oder durch Beschleuniger und Schwermetalle. Da aber derartige Materialien die SADT des Peroxids absenken und im Extremfall zu heftigen Zersetzungen führen können, ist eine Verunreinigung auf jeden Fall zu vermeiden. In Tab. 2.7 sind die sicherheitstechnisch relevanten Daten von DTBP dargestellt.

Sicherheitstechnisch relevante Kenndaten von DTBP

Peroxidgehalt	min. 99 %
Dampfdruck bei 20/40/110 °C	25/75/1000 mbar
SADT	85 °C
Empfohlene Lagertemperatur	max. 30 °C
Flammpunkt	< 0 °C
Selbstentzündungstemperatur	160 °C
Elektrische Leitfähigkeit bei 20 °C	< 3 pS/m
Zündenergie	< 0.1 mJ
Untere Explosionsgrenze UEG (20 °C bei 1013mbar)	0.74 Vol. Anteil
Obere Explosionsgrenze OEG ¹	

Tab. 2.7: Sicherheitstechnisch relevante Daten von DTBP [48,49]

DTBP ist nicht explosionsgefährlich im Sinne des deutschen Sprengstoffgesetzes [52]. Unter teilweisem oder vollständigem Einschluss (z. B. in Metallfässern im Falle eines Außen- oder Poolfeuers) kann DTBP aber sehr heftig reagieren.

¹ Zersetzung ab 80 °C möglich, in Gegenwart von 10 % Wasserdampf sprengstoffartiger Zerfall möglich. [48]

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Messtechnik

3.1.1 Dynamische-Differenz-Kalorimetrie (DDK)

Die Dynamische-Differenz-Kalorimetrie (DDK) dient allgemein zur Erfassung physikalischer und/oder chemischer Eigenschaften über physikalische Änderungen, die durch thermische Effekte, z. B. exo-, endotherme Reaktionen, verursacht werden. Gleichzeitig ist die spezifische Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck sowie deren Temperaturabhängigkeit $c_p(T)$ bis auf 1 % genau bestimmbar [53]. Die physikalischen Änderungen werden mit unterschiedlichen messtechnischen Anordnungen erfasst. Der Begriff der Dynamischen-Differenz-Kalorimetrie steht als Oberbegriff über den mit den gängigen Abkürzungen DSC (Differential-Scanning-Calorimetry) und DTA (Differenz-Thermo-Analyse) benannten Methoden. Abb. 3.1 stellt den Aufbau einer solchen DDK-Messeinrichtung dar.

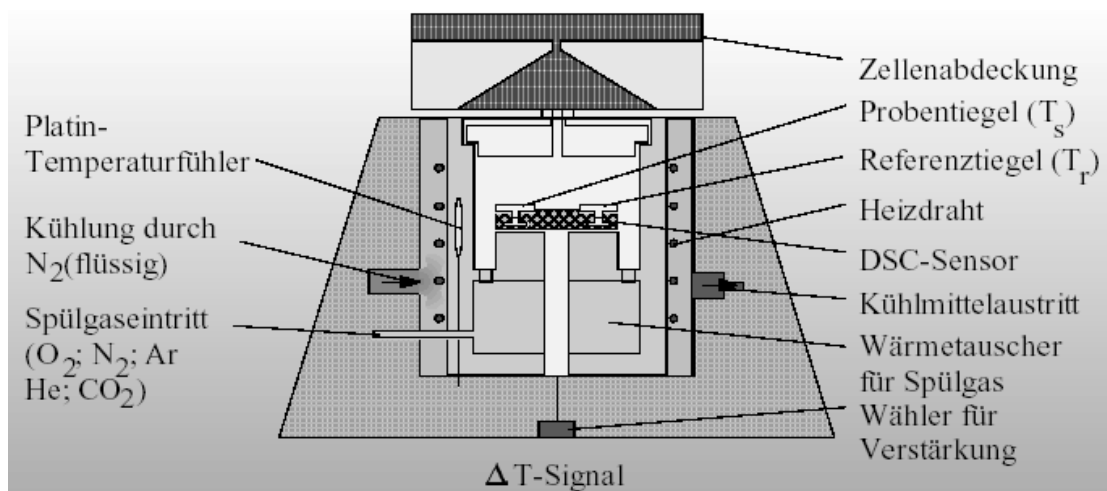


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der DDK-Messzelle [54]

Das Prinzip der DDK besteht darin, Wärmemengen mit Hilfe einer Zwillingsmessanordnung zu ermitteln. Dabei wird entsprechend der DIN-Definition der thermischen Analyse temperaturprogrammiert aufgeheizt. Die DIN lässt die Art der Programmierung der Temperatur offen, so dass folgende Verfahren möglich sind [55,56]:

- zeitlineares Aufheizen/Abkühlen
- isotherme Messungen im single-step Modus
- isotherme Messungen im multi-step Modus
- Messungen mit einer so genannten modulierten Heizrate.

Bei der DDK wird eine Temperaturdifferenz gemessen, Probe und Referenz befinden sich jedoch auf einer gemeinsamen, hochempfindlichen Wärmeleitstrecke.

Die Umwandlungs- bzw. Reaktionswärmen werden durch Integration der Peakflächen unter Berücksichtigung der Einwaage der Probe berechnet. Für DSC-Messungen sind im allgemeinen Probenmengen in der Größenordnung von wenigen mg ausreichend.

Durch DDK-Messungen können z. B. folgende Messgrößen bestimmt werden:

- Identifizierung von Kunststoffen mittels der DSC anhand charakteristischer Temperaturen
- Ermittlung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens
- Bestimmung der Glasübergangstemperatur
- Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität
- Ermittlung der Aktivierungsenergie.

3.1.2 Verbrennungskalometer

Das Verbrennungskalometer dient zur Bestimmung der bei chemischen Vorgängen auftretenden Reaktionsenthalpie fester oder flüssiger Stoffe [57].

Um die Verbrennungsenthalpien von organischen Stoffen zu bestimmen, wird der betreffende Stoff in der kalorimetrischen Bombe (nach Berthelot-Mahler, als Teil des Verbrennungskalometers) mit Hilfe von Sauerstoff unter einem Druck von $p = 3 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ verbrannt.

Führt man einem System von außen die Wärmemenge q zu, so kann ein Teil der Wärmemenge Arbeit W verrichten ($W < 0$). Der Rest von q führt zu einer Erhöhung der inneren Energie ΔU :

$$q = \Delta U + W \tag{3.1}$$

3 Experimentelle Untersuchungen

Da bei der kalorimetrischen Bombe das dabei entstehende Gas wegen des konstanten Volumens keine Arbeit verrichten kann ($W = 0$), gilt $q = \Delta U$.

Dies bedeutet, dass die Änderung ΔU der inneren Energie gleich der umgesetzten Wärmemenge q ist. Man erhält also in der kalorimetrischen Bombe unmittelbar die Wärmemenge $q = \Delta U$.

Für die Verbrennungsenthalpie ΔH_c gilt:

$$\Delta H_c = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + V\Delta p + p\Delta V, \quad (3.2)$$

für $V = \text{const.}$

$$\Delta H_c = \Delta U + V\Delta p. \quad (3.3)$$

Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes $pV = n\tilde{R}T$ lässt sich ΔH_c berechnen:

$$\Delta H_c = \Delta U + \Delta n\tilde{R}T. \quad (3.4)$$

Das Verbrennungskalorimeter besteht im Wesentlichen aus dem Kalorimetergefäß G1, dem Isoliergefäß G2 und der Kalorimeterbombe B (Abb. 3.2).

Das Kalorimetergefäß ist von einem Luftmantel L umgeben. In das Kalorimetergefäß taucht ein Thermometer T und ein Rührer R, der für eine Umwälzung des destillierten Wassers sorgt, ein. Im Deckel der Kalorimeterbombe befindet sich das Aus- und das Einlassventil. Die Bombe wird mit $p = 3 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ Sauerstoffdruck gefüllt [59,60].

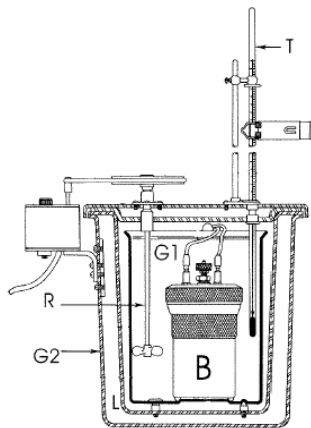


Abb. 3.2: Verbrennungskalorimeter [58]

3.1.3 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) wurde zur Bestimmung der Zersetzungsprodukte von DTBP verwendet.

Ein solches Spektrometer besitzt als Herzstück statt eines Monochromators (dispersives Spektrometer, wie z.B. Spektrometer für den sichtbaren Spektralbereich) ein Michelson Interferometer (Abb. 3.3). Dabei wird durch einen teilreflektierenden Spiegel die zu messende Strahlungsquelle in zwei Strahlbündel zerlegt, welche anschließend zur Interferenz gebracht werden [61]. Im Vergleich zur herkömmlichen dispersiven Infrarotspektroskopie hat die FT-Spektroskopie folgende Vorteile zu bieten [62]:

- Eine erhebliche Zeitersparnis entsteht dadurch, dass ein komplettes Spektrum sehr viel schneller aufgenommen werden kann.
- Parallele Messung aller Frequenzen.
- Weil bei der FT-Spektroskopie der Strahl nicht durch Spalte eingengt werden muss, steht eine höhere Lichtintensität zur Verfügung, was sich in einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis niederschlägt.
- Wegen der Kontrolle der Spiegelposition durch einen HeNe-Laser ist die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung sehr hoch.

Im FT-Spektrometer wird das Spektrum der Probe nicht direkt gemessen. Stattdessen erhält man zunächst ein sog. Interferogramm, das mit der Fourier-Transformation in ein Spektrum umgerechnet wird [63]. Das Interferogramm wird durch ein Michelson-Interferometer erzeugt (siehe Abb. 3.3). Das Interferogramm ist die gemessene Intensität in Abhängigkeit der Position des Spiegels S2.

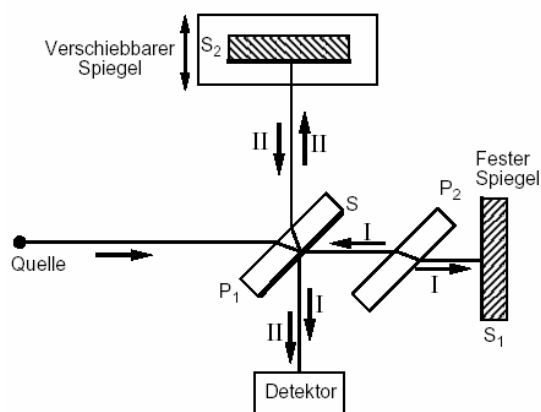


Abb. 3.3: Michelson-Interferometer [63]

3.1.4 Thermoelementmessverfahren

Ein Thermoelement besteht aus zwei unterschiedlichen und an einem Ende miteinander verbundenen Metallen oder Halbleitern. Am offenen Ende entsteht eine elektrische Spannung aufgrund des Seebeck-Effektes.

Der Seebeck-Effekt besagt, dass zwei unterschiedliche Metalle, die miteinander verbunden sind, an ihrer Anschlussstelle eine thermoelektrische Spannung entstehen lassen, wenn entlang der Metalle ein Temperaturgefälle besteht.

Diese thermoelektrische Spannung ist temperaturabhängig. Der Zusammenhang zwischen Spannung und Temperatur ist bei den meisten Metall- und Legierungsverbindungen nicht linear, kann aber in erster Näherung und in bestimmten Temperaturbereichen, die für jede Verbindung experimentell zu bestimmen sind, als linear angenommen werden.

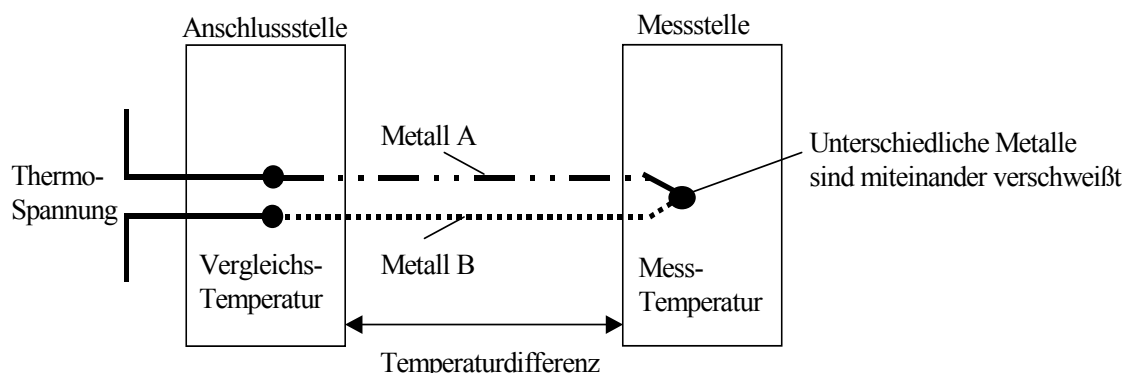


Abb. 3.4: Thermoelement

3.1.5 Pyrometrisches Messverfahren

Die Pyrometrie gehört zu den berührungslosen Temperaturmessverfahren zur Erfassung der Temperatur von Messobjekten aus der Ferne.

Der zu messende Temperaturbereich ist durch die Anwendung vorgegeben. Verbunden mit dem Messbereich ist nach der Planckschen Formel die Messwellenlänge λ : Je höher die Temperatur ist, desto kurzwelliger ist die vom Messobjekt ausgesandte Infrarot Strahlung (Abb. 3.5). Die Intensität der Strahlung nimmt mit der vierten Potenz der Temperatur zu [65].

Ein Pyrometer z. B. als Ersatz für ein Ni-CrNi-Thermoelement mit einem Messbereich von 0 °C bis 1300 °C ($8 \text{ mm} < \lambda < 14 \text{ mm}$) ist zwar technisch realisierbar, jedoch mit erhöhter Störempfindlichkeit im oberen Temperaturbereich verbunden.

Bei der Temperaturmessung von transparenten Objekten, z. B. Glas und Kunststofffolien oder zur Erfassung von Gastemperaturen sind spezielle Messwellenlängen erforderlich, die auf den Absorptionsbanden der Messobjekte liegen. Gleiches gilt auch bei Anwendungen, in denen Laser zur Aufheizung eingesetzt werden. Pyrometer mit speziellen Blockingfiltern unterdrücken den Wellenlängenbereich des Lasers.

Wie bei einem Fotoapparat, bestimmt die Optik des Pyrometers die Größe der Messfläche und den Messabstand. Der Anwender kann zwischen Systemen mit einer auf einen fixen Messabstand fokussierten Optik oder einer Optik mit einstellbarer Messentfernung auswählen.

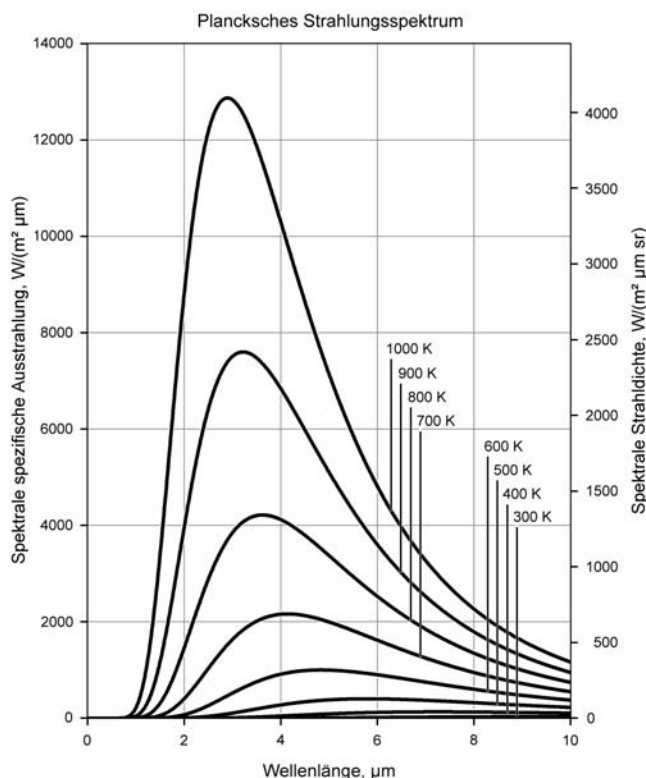


Abb.3.5: Plancksches Strahlungsspektrum für verschiedene Temperaturen

Ein Spektralpyrometer erfasst die Infrarotstrahlung bei einer Wellenlänge, ein Quotienten- oder Verhältnisspyrometer bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen. Der Quotient aus den beiden spektralen Intensitäten ist proportional zur Temperatur. Der Vorteil eines Quotientenpyrometers ist, dass wenn beide Spektralkanäle z. B. durch Rauch, Dampf oder Staub im Sichtfeld oder durch verschmutzte Sichtfenster in gleichem Maße geschwächt werden, der Quotient stabil bleibt.

3.1.6 Infrarot (IR)-Thermographie-System

Ein Infrarot (IR)-Thermographie-System dient allgemein für die berührungslose Temperaturmessung. Das IR-Thermographie-System besteht aus einem Infrarot-Messkopf, einer Videokameraoptik und einem Computer mit integrierter Software, die vom Gerät registrierten Bestrahlungsstärken in Temperaturen umrechnet. Während der Versuche wird die Flamme mit dem Infrarot-Messkopf und der damit verbundenen Optik erfasst. Die Ergebnisse können sowohl in ihrem zeitlichen Verlauf als auch in Form der Infrarotbilder wiedergegeben werden.

Da das System zunächst die an dem Gerät angekommenen Bestrahlungsstärken misst, benötigt man für die interne Umrechnung in Temperaturen physikalische Größen, z. B. Emmisionsgrad, Transmission, Abstand zwischen der Kamera und dem Objekt, Umgebungstemperatur, Reflexion und Absorption der Flamme.

Die Genauigkeit der Messungen hängt z. B. von der thermischen Empfindlichkeit und der detektierbaren Wellenlänge ab.

3.2 Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung

In dieser Arbeit wurde die DSC (Differential-Scanning-Calorimetrie) zur Bestimmung der Aktivierungsenergie \tilde{E}_A und der Reaktionsordnung n der thermischen Zersetzungsreaktion von DTBP verwendet.

Das Gerät „Pyris Diamond DSC“ von Perkin Elmer wurde für derartige Messungen eingesetzt. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 273 K bis 523 K mit Heizraten von 0.2 K/min, 0.5 K/min, 1.0 K/min, 5.0 K/min, 10 K/min und 20 K/min.

3.3 Verbrennungsenthalpie

Ein Verbrennungskalorimeter (siehe Kapitel 3.1.2) wurde für die Messung der Verbrennungsenthalpie von DTBP und Kerosin verwendet.

Der Ablauf der Messungen erfolgte wie folgt:

Von der zu untersuchenden Substanz wurde ungefähr ein Gramm abgewogen. Danach wurde der Zünddraht im Deckel der Bombe so befestigt, dass er die Probe im Verbrennungstiegel berührte. Anschließend wurde der Bombendeckel vorsichtig aufgesetzt. Über das Rückschlagventil am Deckel der Bombe wurden langsam 27 bar O_2 aus einer Sauerstoffflasche zugeführt. Die Bombe wurde in den mit zwei Liter Wasser gefüllten und mit einem isolierenden Plastikgefäß umgebenen Hochglanzkessel gestellt. Anschließend wurde der Kalorimeterdeckel aufgesetzt und das Wasser auf einem bestimmten Wert temperiert. Nach der Zündung der Substanz wurde die Temperaturdifferenz im Wasserbad kontinuierlich gemessen (1 Messung pro Sekunde) und graphisch über die Zeit dargestellt. Sobald der Verlauf der Kurve über längere Zeit die maximale Temperaturdifferenz zeigte, wurde die Messung abgebrochen und die Daten zur späteren Auswertung gespeichert. Es erfolgten jeweils 3 Messungen.

3.4 Zersetzungsprodukte beim thermischen Zerfall von DTBP

Die Analyse der Zersetzungsprodukte von DTBP mit der FTIR wurde unter folgender Versuchsanordnung durchgeführt:

- ein Autoklav (Material 1.4122) wurde mit DTBP befüllt und N₂ aufgedrückt. Mittels Heizmanschette konnte der Autoklav auf 170 °C erwärmt werden, wodurch sich ein Überdruck von 9 bar einstellte. Danach wurde der Autoklav über ein Dosierventil mit der temperierten Rohrleitung (200 °C), die zum FTIR-Gerät führte, verbunden. Da der Siedepunkt von DTBP bei 110 °C liegt, konnte durch diese Versuchsanordnung sichergestellt werden, dass das DTBP vollständig verdampfen und sich auch in der Gasphase zersetzen konnte.

Das Programm Nexus (Hersteller: Thermo Electron) wurde für die Auswertungen der FTIR-Messungen verwendet.

3.5 Versuchsaufbauten und -durchführungen im Labor und im freien Gelände

3.5.1 Aufbauten

Die Brandversuche wurden in einem Laborbunker der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) und auf dem freien Gelände der BAM in Horstwalde durchgeführt. Dabei kamen Gefäße bzw. Wannen mit Durchmessern von 0.003 m bis 3.150 m (Tab. 3.1 und Tab. 3.2) zum Einsatz. Die Versuche bis zu einem Durchmesser von 0.180 m wurden im Labor und ab 0.500 m Durchmesser auf dem Versuchsgelände durchgeführt.

Laborversuche

Die Abbrandversuche bis zu einem Gefäßdurchmesser von 0.180 m wurden auf einer registrierenden elektronischen Präzisionswaage durchgeführt. Die Flammenlänge konnte mit einer Messlatte, einer Hochgeschwindigkeitskamera und S-VHS-Videokameras bestimmt

werden. Thermoelemente wurden in verschiedenen Höhen der Messlatte fixiert, um die Flammentemperaturen zu messen.

Bezeichnung	Durchmesser des Gefäßes [mm]	Höhe des Gefäßes [mm]	Wandstärke [mm]
G1	3.1	66.0	2.0
G2	6.9	66.0	2.0
G3	16.2	66.0	3.0
G4	25.8	65.0	3.0
G5	35.5	66.0	3.0
G6	51.3	63.5	3.0
G7	66.0	63.4	2.0
G8	91.0	54.0	3.0
G9	134.0	70.0	1.0
G10	187.0	86.2	1.0
M1	3.3	51.2	1.3
M2	7.3	51.3	1.1
M3	9.3	51.2	1.3
M4	25.2	51.3	1.2
M5	49.3	51.6	1.2
M6	59.3	50.5	1.5
M7	87.9	50.9	1.2
M8	180.0	51.2	1.2

Tab. 3.1: Daten der Gefäße (G = Glas, M = Stahl)

Die Gefäße für die Laborversuche wurden aus Glas und Stahl hergestellt, um das möglicherweise unterschiedliche Abbrandverhalten der Brennstoffe vergleichen zu können. Jeder Versuch wurde 5 mal wiederholt und die Gefäße wurden mit dem Brennmaterial vollständig befüllt. Um den Wärmeverlust an die Umgebung während der Versuche zu verringern, wurden die Gefäße mit Steinwolle umwickelt.

Abb. 3.6 stellt die Anordnung der Messinstrumente bei den Laborversuchen dar.

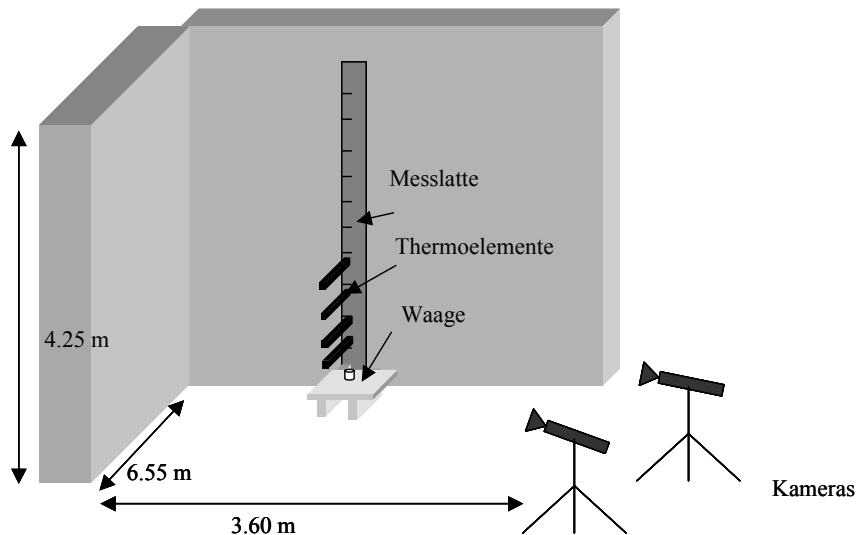


Abb.3.6: Anordnung der Messinstrumente im Laborversuch

Feldversuche

Im Allgemeinen beschreibt der Begriff „Pooldurchmesser“ sowohl quadratische als auch kreisförmige Pools, da der Einfluss der Geometrie auf das Abbrandverhalten vernachlässigbar gering ist [29].

Für eine einheitliche Auswertung der Versuche wurde daher die Fläche der in dieser Arbeit verwendeten quadratischen Wannen umgerechnet und die sich ergebenden Durchmesser ermittelt und verwendet (Tab. 3.2).

Für die Messung der Abbrandraten im freien Gelände wurde eine Kraftmessdose verwendet, auf der die jeweilige Brandwanne stand. Die Flammetemperaturen bzw. die Surface Emissive Power (SEP) wurden mit dem IR-Thermographie-System bestimmt. Ein IR-Pyrometer wurde zusätzlich für die Messungen der Temperaturen eingesetzt.

Für die Messungen der Bestrahlungsstärke wurden Radiometer in Abhängigkeit der zu erwartenden Wärmestrahlung in bestimmten Abständen von der Flamme positioniert.

Die Flammenlänge wurde mit den Foto- und Videoaufnahmen ermittelt.

* quadratische Form

Bezeichnung	Durchmesser der Abbrandwanne [m]	Höhe der Abbrandwanne [m]	Wandstärke [m]
F1	0.500	0.080	0.003
F2*	0.560	0.080	0.003
F3	1.000	0.080	0.003
F4*	1.120	0.080	0.003
F5*	3.150	0.080	0.003

Tab. 3.2: Daten der Abbrandwannen (Stahl)

Die Brandwanne F5 erwies sich bei einem Vorversuch wegen der hohen Wärmebelastung als zu instabil. Sie verformte sich stark und es kam am Ende des Versuchs zur Ansammlung von Brennstoff in einer Wannenecke. Die Bestimmung der Abbrandrate war daher fehlerbehaftet. Um dieses Problem zu beseitigen, wurden 4 quadratische Wannen verwendet [66], deren Kantelänge jeweils 1.5 m betrug. Die Wannen wurden in einen Stahlrahmen gestellt, wodurch eine Wanne mit den Kantelängen von 3 m * 3 m entstand (Abb. 3.7). Diese Anordnung wurde in einer 1 m² Wanne vorgetestet, um den Einfluss der Zwischenwände auf das Abbrandverhalten zu untersuchen. Die durchgeführten Vorversuche haben gezeigt, dass die Zwischenwände das Abbrandverhalten vernachlässigbar geringfügig beeinflussen.

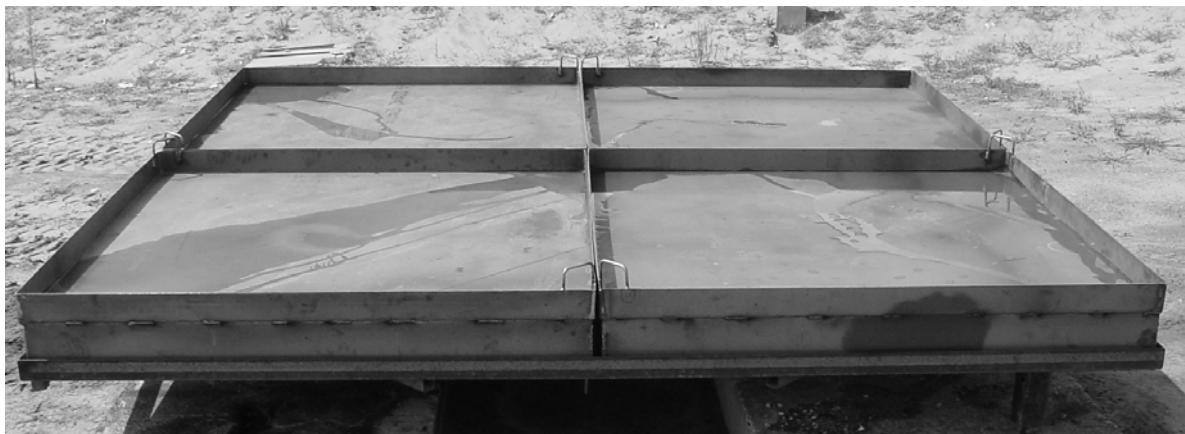


Abb. 3.7: Aufbau der Abbrandwanne mit einem Durchmesser von 3.15 m

3.5.2 Brennstoffe

Die experimentellen Untersuchungen wurden mit den Brennstoffen DTBP (Bezeichnung Trigonox B, technisch rein, hergestellt von der Firma Akzo-Nobel, Niederlande) und Kerosin (Jet A-1, beschafft vom Flughafen Schönhagen bei Berlin) durchgeführt.

Kerosin wurde untersucht, um einen Vergleich mit dem Abbrandverhalten von DTBP ziehen zu können.

3.5.3 Massenabbrandrate

Für die Bestimmung der Massenabbrandrate wurden eine elektronische Präzisionswaage und Kraftmessdosen, jeweils für die Versuche im Labor und auf dem Versuchsgelände, verwendet.

Die elektronische Präzisionswaage Sartorius 1203C MP3 wurde in Kombination mit einem DA-Wandler Sartorius 7087 und einem Kompensationsschreiber PM 8222 verwendet. Die Schreibergeschwindigkeit und die Empfindlichkeit der Waage wurden den jeweiligen Versuchsbedingungen angepasst.

Eine Kraftmessdose (Messbereich bis 50 kg) von HWM GmbH und eine Kraftmessdose (Messbereich bis 500 kg) von der Burfter Firma wurden für die Messungen der Massenabbrandrate in Geländeversuche verwendet. Die Kraftmessdose wurde in zentrischer 3-Punktlage installiert, und mit einem Rechner verbunden. Folglich wurde die Abnahme der Brennstoffmenge während der Brenndauer im angeschlossenen Computer registriert. Dadurch wurde es ermöglicht, die Abbrandrate (kg/s) schrittweise abzulesen. Die Massenabbrandrate (kg/(m² s)) ergab sich durch den Bezug auf die Fläche der Abbrandgefäße.

3.5.4 Flammentemperatur

Die Flammentemperaturen wurden einerseits mit den Thermoelementen bei den Laborversuchen und andererseits mit dem IR-Thermographie-System und dem IR-Handpyrometer bei den Feldversuchen gemessen.

Die von den Thermoelementen (Typ K, Ni-CrNi, $d = 1$ mm und Typ S, Pt-PtRe, $d = 0.5$ mm, Thermocoax-Mantelthermoelemente) registrierten Werte wurden durch einen geeigneten Verstärker aufbereitet, um sie messtechnisch erfassen zu können. Über einen Vergleich mit einer Referenztemperatur und mit Hilfe der bekannten Steigung der Geradengleichung des Thermoelements wurde die Temperatur an der Messstelle bestimmt.

Es wurden mehrere Thermoelemente, je nach der Größe der Flamme, axial in der Mitte der Flamme, an der Spitze und um die Basis der Flamme positioniert.

Das IR-Thermographie-System ThermoCAMTM Researcher vom Hersteller Flir Systems GmbH wurde für die Temperaturmessungen bei den Geländeversuchen verwendet.

Das System besitzt eine max. Bildauflösung von $640 * 480$ Pixel in Farben. Die thermische Empfindlichkeit des Geräts liegt im Bereich von $\Delta T = 0.08$ K bei 30 °C bei Standard 50 Hz und die Genauigkeit beträgt ± 2 % vom abgelesenen Messwert. Digital können max. 50 Bilder innerhalb von 1 s aufgenommen und gespeichert werden. Die detektierbare Wellenlänge liegt im Bereich von 7.5 μm bis 13 μm .

Die Versuche wurden mit der max. Bildauflösung und der Aufnahmegeschwindigkeit von 10 Bilder/s aufgenommen.

Der Abstand zwischen dem IR- Thermographie-System und der Flamme wurde je nach dem Pooldurchmesser variiert, um die gesamte Flamme erfassen zu können (Tab. 3.3).

Das tragbare IR-Handpyrometer vom Hersteller COMET 1000 wurde zusätzlich für die Messungen der Flammentemperaturen eingesetzt. Der Messbereich des Gerätes liegt zwischen 600 °C und $3\,000$ °C. Die Einstellung des Emissionsgrades im Gerät erfolgt wie in Tab. 3.3 angegeben.

Der Emissionsgrad wurde in Abhängigkeit vom Pooldurchmesser variiert [16,68].

3 Experimentelle Untersuchungen

Bezeichnung	Durchmesser der Abbrandwanne [m]	Abstand zwischen der Wanne und dem IR-Thermographie-System [m]	Emissionsgrad der Flamme ε_F
F1	0.50	50	0.84
F2	0.56	50	0.84
F3	1.00	80	0.95
F4	1.12	80	0.95
F5	3.15	100	0.98

Tab.3.3: Abstand zwischen der Abbrandwanne und dem IR-Thermographie-System

3.5.5 Surface Emissive Power

Das Gerät ThermoCAMTM Researcher liefert die Oberflächentemperaturen von untersuchten Objekten, wie im Kapitel 3.5.4 beschrieben. Diese Temperaturen können mit dem Stefan-Boltzmann-Gesetz (Gl. (2.26)) in die so genannte Surface Emissive Power (SEP) umgerechnet werden.

Die Flammenoberflächentemperatur wird mit dem ThermoCAMTM Researcher gemessen und die Einstellung des Emissionsgrades ε_F erfolgt wie in Tab. 3.3 [16,68] angegeben.

Da der Emissionsgrad bei kleinen Durchmessern schwer zu bestimmen ist, wurde die SEP erst bei Durchmessern ab 0.5 m berechnet.

Hierbei bietet die Software von ThermoCAMTM die Möglichkeit, die Temperatur pixelweise auszulesen. Es wurden die heißesten Bereiche der Flamme in jedem Zeitschritt axial abgelesen und nach Gl. (2.26) in SEP umgerechnet.

3.5.6 Bestrahlungsstärke

Für die Bestrahlungsstärkemessungen wurden Ellipsoidal-Radiometer der Firma MEDITHERM (USA) und IR-Sensoren von der Firma Sensors INC. (USA) eingesetzt. Es wurden drei Ellipsoidal-Radiometer in der Nähe der Flamme, sechs IR-Sensoren fern von der Flamme aufgestellt (Tab. 3.4).

Abb. 3.8 stellt das verwendete Ellipsoidal-Radiometer schematisch dar.

Der Kopf des Radiometers ist in Form einer ellipsoidischen Aushöhlung konstruiert, wobei sich die Radiometeröffnung in einem der Brennpunkte des Ellipsoiden befindet. Der maximal mögliche Öffnungswinkel beträgt 150° , jedoch wurde bei den Versuchen nur ein Öffnungswinkel von 95° verwendet. Das Radiometer hat ein Fenster um während der Messungen das Radiometer sauber zu halten (ggf. könnte Ruß zu Verschmutzungen führen, was störend für die Messungen sein kann). Die max. Leistung des verwendeten drei Radiometer liegt jeweils im Bereich von 200 kW/m^2 , 100 kW/m^2 und 50 kW/m^2 . Der Empfangswellenlängenbereich der Ellipsoidal-Radiometer liegt zwischen $0.2 \mu\text{m}$ und $7 \mu\text{m}$. Während der Versuche wurden die Ellipsoidal-Radiometer mittels N_2 und Wasser ständig abgekühlt bzw. gespült.

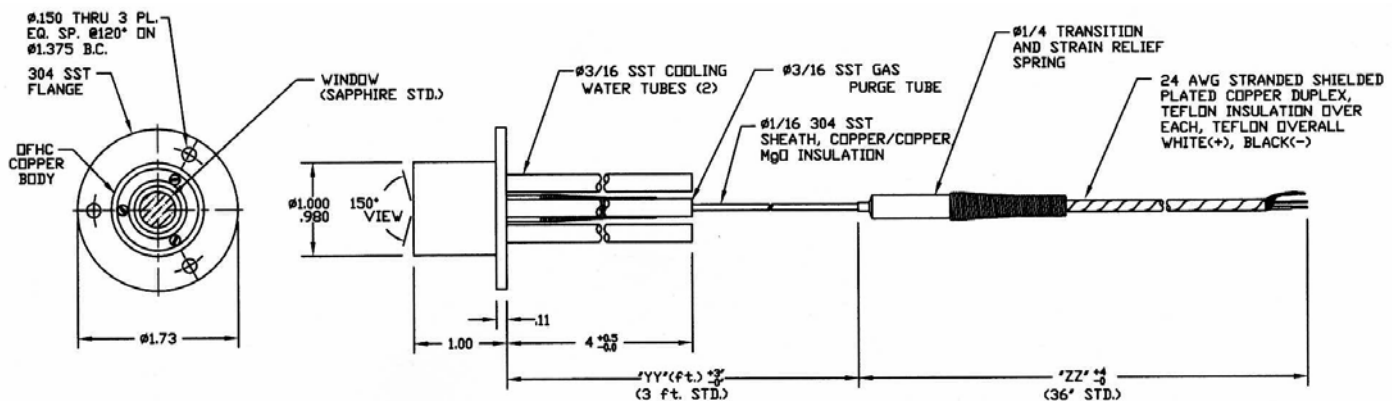


Abb. 3.8: Schematischer Aufbau der verwendeten Radiometer [67]

Aufgrund der Leistungsgrenze (max. 2 kW/m^2) wurden die IR-Sensoren in größeren Abständen von der Flamme aufgestellt. Das Funktionsprinzip ist quasi identisch mit dem des Ellipsoidal-Radiometers, jedoch war aufgrund der Entfernung keine Abkühlung bzw. Spülung während der Messungen nötig. Der detektierbare Wellenlängenbereich liegt je nach dem Fenstermaterial zwischen 10 nm und 1 mm .

3 Experimentelle Untersuchungen

Um während der Messungen Störfaktoren möglichst zu minimieren, wurden die Sensoren und die Ellipsoidal-Radiometer jeweils in ein Metallgehäuse eingebaut.

Bezeichnung	Durchmesser der Abbrandwanne [m]	Abstand zwischen der Flamme und den IR-Sensoren [m]	Abstand zwischen der Flamme und den Ellipsoidal-Radiometern [m]
F1	0.50	12/18/24	0.84
F2	0.56	12/18/24	0.84
F3	1.00	20/30/40	3.80/5.10/6.60/7.90
F4	1.12	20/30/40	3.80/5.10/6.60/7.90
F5	3.15	50/60/70	7.60/8.90

Tab. 3.4: Abstände zwischen den Ellipsoidal-Radiometern bzw. den IR-Sensoren und der Flamme

3.5.7 Flammenlänge

Um die Flammenlänge zu bestimmen, kamen bei den Geländeversuchen S-VHS-Videokameras und eine Digitalkamera, bei den Laborversuchen eine Hochgeschwindigkeitskamera, S-VHS-Videokameras und eine Messlatte zum Einsatz. Gemessen wurden die jeweils max. sichtbaren Flammenlängen.

4 CFD (Computational Fluid Dynamics) Simulationen

Die numerische Strömungsmechanik, in engl. Computational Fluid Dynamics (CFD), beruht auf der Lösung der Erhaltungs- bzw. Transportgleichungen für die Masse, den Impuls, die Energie und die Massenbrüche der verschiedenen Spezies. Bei turbulenten Strömungen werden neben diesen Gleichungen, in der Regel in Reynolds-gemittelter Form, zusätzlich Transportgleichungen zur Modellierung der Turbulenz gelöst.

Die meisten kommerziellen CFD-Programme benutzen Finite-Volumen-Verfahren zur Lösung der genannten Gleichungen. In dieser Arbeit erfolgt die Simulation von DTBP-Poolbränden mit dem kommerziellen CFD-Programm ANSYS CFX Software Package. In Abb. 4.1 ist der theoretische Weg zur Lösung eines strömungsmechanischen Problems mittels CFD Simulation dargestellt.

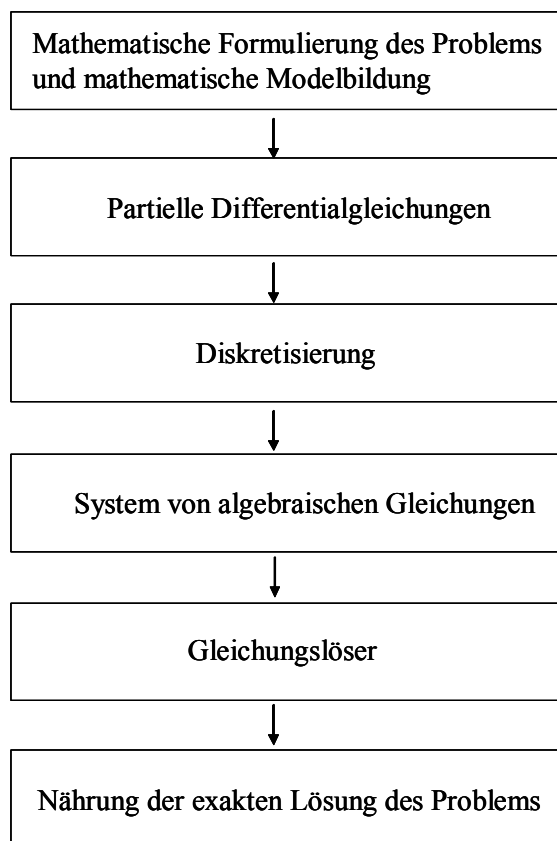


Abb. 4.1: Fließschema zur Lösung eines strömungsmechanischen Problems mittels CFD-Simulation

4.1 Mathematische Beschreibung der Strömungsmechanik

Verbrennungsprozesse bestehen aus einer Vielfalt verschiedener Prozesse wie Strömung, chemische Reaktion und molekularer Transport, z. B. Wärmeleitung, Diffusion und Reibung. Solch eine chemisch reagierende Strömung kann zu jeder Zeit und an jedem Ort durch Eigenschaften, wie Druck, Dichte, Temperatur, Geschwindigkeit der Strömung und Zusammensetzung der Mischung beschrieben werden [35]. Diese Größen ändern sich in Abhängigkeit sowohl von der Zeit als auch vom Ort.

Einige Größen in dieser chemisch reagierenden Strömung haben die Eigenschaft, dass sie unabhängig von den stattfindenden Prozessen weder gebildet noch verbraucht werden können. Hierzu gehören die Energie, die Masse, und der Impuls.

Im folgenden Kapitel werden die Bilanzen der Masse, der Spezies, des Impulses und der Energie für die vollständige Beschreibung der Interaktion zwischen der Verbrennung und dem Strömungsfeld vorgestellt.

4.1.1 Massenbilanz

In Abb. 4.2 ist ein durchströmtes differentielles Volumenelement $dV = dx_1 dx_2 dx_3$ nach der eulerscher Betrachtungsweise dargestellt. Die momentane Masse dm im Element ist durch $dm = \rho dV = \rho dx_1 dx_2 dx_3$ gegeben. Nach der Massenbilanz muss die zeitliche Änderung der Masse in diesem Volumenelement gleich der Differenz aus ein- und ausströmenden Massenströmen sein. Der in x_1 -Richtung durch die Fläche $dA_1 = dx_2 dx_3$ einströmende Massenstrom sei \dot{m}_1 , der austretende Massenstrom $\dot{m}_1 + (\partial \dot{m}_1 / \partial x_1) dx_1$ mit

$\dot{m}_1 = \rho v_1 dA_1 = \rho v_1 dx_2 dx_3$. Das Produkt ρv_1 stellt den Massenfluss durch die Einheitsfläche senkrecht zur x_1 -Koordinate dar, kurz Massenflussdichte. Die Differenz zwischen ein- und austretendem Massenstrom in x_1 -Richtung ist:

$$\dot{m}_1 - \left(\dot{m}_1 + \frac{\partial(\rho v_1)}{\partial x_1} dx_1 dA_1 \right) = - \frac{\partial(\rho v_1)}{\partial x_1} dx_1 dx_2 dx_3. \quad (4.1)$$

Wird die Differenz der ein- und austretenden Massenströme in alle drei Koordinatenrichtungen berücksichtigt und durch $dx_1 dx_2 dx_3$ dividiert, so lässt sich die Massenbilanz am Volumenelement wie folgt schreiben:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left(\frac{\partial(\rho v_1)}{\partial x_1} + \frac{\partial(\rho v_2)}{\partial x_2} + \frac{\partial(\rho v_3)}{\partial x_3} \right) \quad (4.2)$$

Dies kann auch in der Form

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \nabla \cdot (\rho \vec{v}) \quad (4.3)$$

geschrieben werden.

Diese differentielle Massenbilanz wird als Kontinuitätsgleichung der Strömungstechnik bezeichnet. Da sie nur den Speicherterm und konvektive Terme enthält, ist die Massenbilanzgleichung mathematisch einfacher als die anderen Bilanzgleichungen.

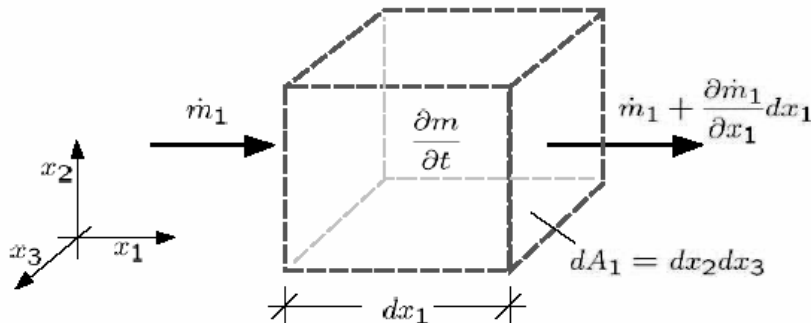


Abb. 4.2: Zur Ableitung der Massenbilanz an einem differentiellen Volumenelement

4.1.2 Bilanzen der Spezies

Die Massenbilanzgleichung ist bezogen auf die gesamte Masse eines Systems. Wenn man ein Mehrstoffsystem betrachtet, in dem die Verteilung der einzelnen Spezies von Interesse ist und diese auch chemische Reaktionen miteinander eingehen, ist eine getrennte Bilanzierung der einzelnen Spezies erforderlich.

Betrachtet man die Masse verschiedener Spezies, so ist die Dichte durch die Partialdichte ρ_i der i -ten Komponente gegeben. Die Flusssdichte der i -ten Komponente wird dann durch $\rho v_{i\alpha}, \alpha = 1, 2, 3$ gegeben, wenn die Geschwindigkeit der i -ten Komponente im Mehrstoffsystem (oder Gemisch) als $v_{i\alpha}, \alpha = 1, 2, 3$ definiert ist. Die Summation über alle Komponenten liefert dann die in Gl. (4.3) verwendete Flusssdichte:

$$\rho \vec{v} = \sum_{i=1}^n \rho_i v_{i\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (4.4)$$

Die zeitliche Änderung der Partialmasse pro Volumeneinheit resultiert aus den ein- und ausfließenden Partialmassenströmen über die Grenze des Bilanzraumes sowie aus der durch chemische Reaktionen im Volumenelement gebildeten Partialmasse. Daraus werden die Bilanzgleichungen für die Partialmassen analog zur Kontinuitätsgleichung in Komponenten

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial(\rho_i v_{i\alpha})}{\partial x_i} + \dot{m}_i \quad (4.5)$$

geschrieben.

Die Geschwindigkeit der i -ten Komponente setzt sich zusammen aus der mittleren

Geschwindigkeit, $v_{i\alpha}, \alpha = 1, 2, 3$ und der Diffusionsgeschwindigkeit $(j_{i\alpha} / \rho_i), \alpha = 1, 2, 3$:

$$v_{i\alpha} = v_\alpha + \frac{j_{i\alpha}}{\rho_i}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (4.6)$$

Daraus folgt die Bilanzgleichung für ρ_i :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial(v_\alpha \rho_i + j_{i\alpha})}{\partial x_\alpha} + \dot{m}_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (4.7)$$

Bei den chemischen Gleichgewichten, z. B. Dissoziationsgleichgewichte, muss jedoch die Bilanz der Spezies durch die Zusammensetzung der Kinetik von Hin- und Rückreaktion beschrieben werden.

Solche Reaktionen haben große Geschwindigkeitskonstanten, so dass die Gleichungen für die einzelnen Spezies stark gekoppelt sind. Es entsteht folglich ein steifes Gleichungssystem, dessen Lösung spezielle mathematische Verfahren erfordert. Für solche Systeme sind die Geschwindigkeitskonstanten meistens nicht in der Literatur verfügbar und können nur grob abgeschätzt werden.

4.1.3 Impulsbilanz

Die zeitliche Änderung der Impulsdichte $\rho v_\alpha, \alpha = 1, 2, 3$ kann aus ein- und austretenden Impulsflüssen und aus äußeren Kräften auf die Oberfläche des Volumenelementes sowie durch so genannte Fernwirkungskräfte oder Volumenkräfte auf die eingeschlossene Masse abgeleitet werden.

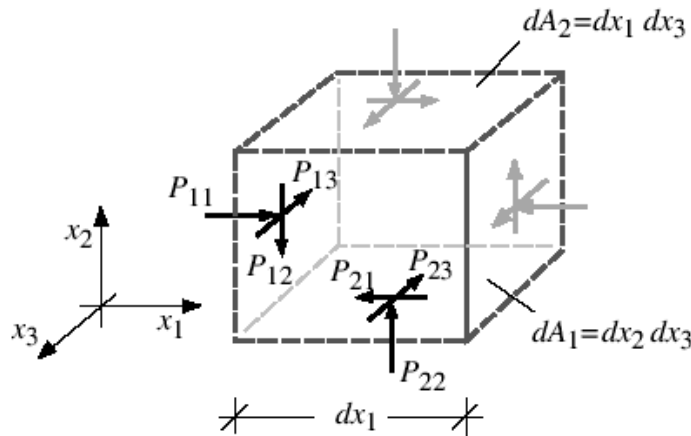


Abb. 4.3: Zur Ableitung der Impulsbilanz an einem differentiellen Volumenelement

Die Impulsflussdichte setzt sich aus dem konvektiven Anteil $v_\alpha (\rho v_\beta)$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ und dem Anteil des Kraftdichtetensors $P_{\alpha, \beta}$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ zusammen, wie in Abb. 4.3 dargestellt ist.

Der konvektive Anteil an der Impulsdichte im Volumen kann in Analogie zur Massenbilanz wie folgt geschrieben werden [69]:

$$\frac{\partial(\rho v_\beta)}{\partial t}_{\text{konv.}} = - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho v_\alpha v_\beta) \quad (4.8)$$

Indem die Impulsflussdichte ins Volumenelement durch Oberflächenkräfte als

$$\frac{\partial(\rho v_\beta)}{\partial t} \Big|_{\text{Oberfl.}} = \frac{1}{dV} \left(P_{\alpha\beta} dA_\alpha - \left(P_{\alpha\beta} dA_\alpha + \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha} dx_{(\alpha)} dA_{(\alpha)} \right) \right) = -\frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha}, \quad \beta = 1,2,3 \quad (4.9)$$

definiert wird.

Hierbei wird nur die Gewichtskraft, hervorgerufen durch die Erdbeschleunigung

g_β , $\beta = 1,2,3$, als Massenkraft für Verbrennungsprozesse betrachtet. Bezogen auf das

Volumen ergibt sich dann für die Massenkraft ρg_β , $\beta = 1,2,3$.

Setzt man diese drei Anteile zur Impulsgleichung zusammen, so ergibt sich:

$$\frac{\partial(\rho v_\beta)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho v_\alpha v_\beta + P_{\alpha\beta}) + \rho g_\beta, \quad \beta = 1,2,3. \quad (4.10)$$

4.1.4 Energiebilanz

Die Energieformen in einem System sind vielfältig und können ineinander umgewandelt werden. Die Beschreibung der Energiebilanzierung erfordert daher einen höheren Aufwand als die der Massen- und Impulsbilanzierung. In diesem Kapitel wird die Erhaltung der Energie aus einer getrennten Betrachtung der kinetischen, der potenziellen und der Gesamtenergie vorgestellt [70].

Kinetische Energie

Die Energie makroskopischer Bewegungen wird allgemein als kinetische Energie betrachtet, da die molekulare kinetische Energie der Brownschen Bewegung zur inneren Energie gerechnet wird.

Diese kinetische Energie ist gegenüber der inneren Energie sehr klein, so dass sie in der Energiebilanz des Gesamtsystems meistens vernachlässigt wird. Hingegen spielt sie in der energetischen Betrachtung der turbulenten Strömungen eine signifikante Rolle, da dort die kinetische Energie zur Wärmeenergie dissipiert wird.

Die Bilanzgleichung der Dichte der kinetischen Energie $\rho v^2 / 2$ ist aus der Impulsgleichung herzuleiten, indem der Geschwindigkeitsvektor skalar multipliziert wird und die Kontinuitätsgleichung verwendet wird:

$$\frac{\partial(\rho v^2 / 2)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(P_{\alpha\beta} v_\beta + \frac{1}{2} \rho v_\alpha v^2 \right) + P_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} + \rho g_\beta v_\beta. \quad (4.11)$$

Potenzielle Energie

Die konservativen Volumenkräfte lassen sich aus Gradienten eines zeitunabhängigen Potentials Ψ darstellen. Hierbei wird nur die Schwerkraft berücksichtigt:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0, \quad g_\alpha = -\frac{\partial \Psi}{\partial x_\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (4.12)$$

Multipliziert man die Kontinuitätsgleichung (Gl. (4.3)) mit Ψ , so ergibt sich die Bilanzgleichung für die potenzielle Energie pro Volumen $\rho\Psi$

$$\frac{\partial \rho\Psi}{\partial t} = -\frac{\partial \rho v_\alpha \Psi}{\partial x_\alpha} - \rho v_\alpha g_\alpha. \quad (4.13)$$

Die Flussdichte der potenziellen Energie wird hierbei als $\rho v_\alpha \Psi, \alpha = 1,2,3$ definiert.

Gesamtenergie

Die spezifische Gesamtenergie besteht aus der Summe innerer, kinetischer und potenzieller Energie:

$$e = u + \frac{1}{2}v^2 + \Psi. \quad (4.14)$$

Die Energiedichte ρe ändert sich in einem raumfesten Volumenelement auf Grund der Flussdichte $\dot{\phi}_\alpha, \alpha = 1,2,3$ über die Grenzen des Volumenelements und durch Fernwirkung:

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{\phi}_\alpha}{\partial x_\alpha} + \dot{q}s. \quad (4.15)$$

Hierbei wird die Energieflussdichte, $\dot{\phi}_\alpha, \alpha = 1,2,3$, als eine Flussdichte der Gesamtenergie

$\rho v_\alpha e, \alpha = 1,2,3$ über die Systemgrenze angenommen, die sich aus innerer Energie, kinetischer und potenzieller Energie zusammensetzt. Der Term $\dot{q}s$ in Gl (4.15) wird als die Energiezufuhr aus der Umgebung pro Zeit und Volumeneinheit erfasst, die durch Strahlungsaustausch zustande kommt.

Die Energieflussdichte $\dot{\phi}_\alpha, \alpha = 1,2,3$ enthält ferner die am System geleistete Arbeit pro Zeiteinheit und die Wärmeleitung $j_{q\alpha}, \alpha = 1,2,3$:

$$\dot{\phi}_\alpha = \rho v_\alpha e + P_{\alpha\beta} v_\beta + j_{q\alpha}, \quad \alpha = 1,2,3. \quad (4.16)$$

Wird die Summe der Bilanzgleichungen für die kinetische und potenzielle Energie von Gl. (4.15) abgezogen, so ergibt sich mit Gl. (4.14) die Bilanzgleichung der Energiedichte der inneren Energie:

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = - \frac{\partial (\rho v_\alpha u + j_{q\alpha})}{\partial x_\alpha} - P_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} + \dot{q}s. \quad (4.17)$$

Mit Hilfe der Gl. (3.2) lässt sich weiterhin die Bilanzgleichung für die Enthalpie h aus Gl. (4.17) herleiten:

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\partial (\rho v_\alpha h + j_{q\alpha})}{\partial x_\alpha} - P_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial p v_\beta}{\partial x_\alpha} + \dot{q}s. \quad (4.18)$$

4.1.5 Allgemeine Form der Bilanzgleichungen

Die allgemeine Form einer Bilanzgleichung für eine Größe Φ wird wie folgt beschrieben:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\rho\Phi)}_{\text{Akkumulationsterm}} + \underbrace{\nabla(\rho\vec{v}\Phi)}_{\text{Konvektionsterm}} = \underbrace{\nabla(D_\Phi \text{grad}\Phi)}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{S_\Phi}_{\text{Quellterm}}. \quad (4.19)$$

Eine Differentialgleichung dieser allgemeinen Form erfüllt die Beschreibung der Bilanzgröße z. B. die Massenanteile, Temperatur (spez. Enthalpie), Geschwindigkeitskomponenten, Reynoldsspannungen, turbulente kinetische Energie und Dissipation der turbulenten kinetischen Energie. Bei der Massenbilanz muss zusätzlich das Geschwindigkeitsfeld noch erfüllt werden:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla(\rho\vec{v}). \quad (4.20)$$

Die Kontinuitätsgleichung benötigt noch eine Zustandsgleichung, die eine Beziehung zwischen der Dichte ρ , dem Druck p und der Temperatur T angibt.

4.2 Submodelle

4.2.1 Modellierung der Turbulenz

Reale strömungsmechanische Probleme sind in aller Regel turbulent. Sie zeichnen sich durch chaotische, dreidimensionale und instationäre Fluidbewegungen aus, was sich in einer hochfrequenten und unregelmäßigen räumlichen und zeitlichen Schwankung der Strömungsgrößen widerspiegelt.

Die in der Verfahrenstechnik gegenwärtig am häufigsten eingesetzten Turbulenzmodelle basieren auf dem Konzept der Wirbelviskosität, die der Reynoldssche Spannungstensor nach der Hypothese von Boussinesq approximiert. Hierbei werden die Reynolds-Spannungen in Analogie zu den durch molekulare Viskosität hervorgerufenen Spannungen behandelt (Gl. (4.21)):

$$\rho \overline{u'_i u'_j} = -\mu_t \left(\frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{u_j}}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial \overline{u_k}}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) + \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij}. \quad (4.21)$$

Die Größe $\mu_t = \rho \nu_t$ wird als turbulente bzw. kinematische Wirbelviskosität bezeichnet und beschreibt die Erhöhung der Viskosität durch turbulente Schwankungsbewegungen. Die turbulente kinetische Energie $k = \overline{u_i u_i} / 2$ stellt ein typisches Geschwindigkeitsmaß der turbulenten Schwankungsbewegungen dar. Das Symbol δ_{ij} bezeichnet das Kronecker-Delta. Der Term $(2\rho k \delta_{ij})/3$ ist ein turbulenter Druckterm, der notwendig ist, um die Gleichung auch für Normalspannungen anwenden zu können.

Aus Dimensionsgründen lässt sich die turbulente Wirbelviskosität ν_t mit einem turbulenten Längenmaß L_t und einem turbulenten Geschwindigkeitsmaß U_t gemäß $\nu_t \sim L_t U_t$ ausdrücken. Dieser Wirbel weist darauf hin, dass die Impulsübertragung auf Grund der unregelmäßigen turbulenten Schwankungsbewegung erfolgt.

In den folgenden Abschnitten werden die verwendeten Submodelle für die Modellierung der Turbulenz vorgestellt.

4.2.1.1 k - ε Modell

Im Allgemeinen wird ein Turbulenzmodell durch eine partielle Differentialgleichung dargestellt. Enthält die Gleichung neue Unbekannte, z.B. die turbulente Dissipation $\varepsilon(x, y)$, sind weitere Modellgleichungen erforderlich. Je nachdem, wie viele partielle Differentialgleichungen verwendet werden, spricht man von Eingleichungs-Modellen, Zweigleichungs-Modellen usw.

Das k - ε Turbulenzmodell ist ein Zweigleichungsmodell. Es beschreibt mit zwei partiellen Differentialgleichungen die Entwicklung der turbulenten kinetischen Energie k und der isotropen Dissipationsrate:

$$\varepsilon = \nu \overline{\left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_k} \right)^2} \quad (4.22)$$

Die Gleichung des k - ε Turbulenzmodells lautet mit der kinetischen Energie $k = \overline{u_i u_i} / 2$ wie folgt:

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \overline{\rho u_j} \frac{\partial k}{\partial x_j} = c_{\mu} \rho \mu_t \left(\frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{u_j}}{\partial x_i} \right) - \rho \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) \quad (4.23)$$

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \overline{\rho u_j} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = c_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \tau_{ij} \frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j} - c_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} c_{\mu} \rho \mu_t \left(\frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{u_j}}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j} - c_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{\varepsilon}} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) \quad (4.24)$$

In die oben genannten Gleichungen sind einige, z. T. erheblich vereinfachende Modellannahmen eingeflossen. Dies schränkt den Gültigkeitsbereich und somit den Anwendungsbereich deutlich ein. In den Gleichungen tauchen noch unbekannte Koeffizienten auf. Diese werden durch die Betrachtung einfacher Strömungsfelder ermittelt. Der Parameter $C_{\varepsilon 1}$ wird durch eine homogene Scherung im Gleichgewichtszustand kalibriert. Die Größe $C_{\varepsilon 2}$ folgt aus dem Abklingverhalten homogener Gitterturbulenz. Die turbulente Prandtlzahl σ_{ε} ergibt sich aus einer Analyse des logarithmischen Bereiches einer ebenen turbulenten Wandgrenzschicht.

Aus dem Zusammenhang mit dem Anisotropieparameter C_μ kann die Wirbelviskosität unmittelbar als $\nu_t = C_\mu (k^2/\varepsilon)$ definiert werden. Die Betrachtung einer turbulenten Wandgrenzschicht liefert dann einen Wert für C_μ .

Für das Standard k - ε Modell findet man in der Literatur häufig folgende Konstanten:

c_μ	$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	σ_ε	σ_k
0.09	1.44	1.92	1.3	1

Tab. 4.1: Konstanten im k - ε Turbulenzmodell [72]

Das Standard k - ε Turbulenzmodell zeichnet sich durch seine numerische Stabilität und vor allem verhältnismäßig geringe Rechenzeiten aus und ist leicht zu implementieren.

4.2.1.2 Large Eddy Simulation (LES)

Die Large Eddy Simulation (LES) ist ein Verfahren zur numerischen Berechnung von turbulenten Strömungen mit großen Reynolds-Zahlen. Dazu werden die Navier-Stokes-Gleichungen örtlich und zeitlich mit einem Tiefpassfilter gefiltert. So lassen sich die großen Wirbelstrukturen direkt berechnen und die kleinen Strukturen werden über ein Turbulenzmodell abgebildet [71].

Die Rechenzeit liegt zwischen der direkten numerischen Simulation (DNS) und der Lösung der Reynolds-Gleichungen bzw. RANS (Reynolds-Averaged-Navier-Stokes; es wird nur ein Mittelwert berechnet, dafür ist die Rechenzeit deutlich geringer als bei der LES oder sogar der direkten numerischen Simulation).

4.2.1.3 Detached Eddy Simulation (DES)

Die Detached Eddy Simulation (DES) basiert auf dem Turbulenzmodell von Spalart-Allmaras (Das Spalart-Allmaras-Modell ist ein Ein-Gleichungs-Modell. Hier wird eine zusätzliche Transportgleichung für eine so genannte modifizierte Viskosität $\tilde{\nu}$ gelöst, aus der dann wiederum die gesuchte turbulente Viskosität μ_t errechnet wird. Eine ausführliche Darstellung der Transportgleichung ist im CFX Guide Line [72] zu finden).

Die DES ersetzt den Wandabstand, der als Variable im Spalart-Allmaras-Modell vorkommt, in wandfernen Bereichen durch die größte Weite einer Gitterzelle. Durch diese Formulierung lässt sich in den wandfernen Bereichen ein LES ähnliches Verhalten der Rechnung erreichen. ANSYS CFX bietet im DES Turbulenzmodell folgendes an: Die LES-Methode wird nur in den Gebieten eingesetzt, in denen das turbulente Längenmaß größer als die Gitterweite ist. In allen anderen Gebieten wird automatisch auf das SST-Modell umgeschaltet (Das SST-Modell ist ebenso effizient wie das $k-\varepsilon$ Modell, liefert aber deutlich bessere Ergebnisse bei Phänomenen wie druckinduzierter Ablösung oder Wärmeübergang, die bei sehr vielen Fragestellungen eine wesentliche Rolle spielen. Grundsätzlich kombiniert das SST-Modell die Eigenschaften des $k-\varepsilon$ und $k-\omega$ Modells und bietet eine deutlich höhere Zuverlässigkeit und Genauigkeit bei gleichbleibender Stabilität und Rechenzeit. Das SST-Modell wurde umfangreich validiert und wird von der NASA als das beste Turbulenzmodell seiner Klasse eingestuft. Eine ausführliche Darstellung der Transportgleichung ist im CFX Guide Line [72] zu finden.).

Im Vergleich zur klassischen LES-Methode hat die DES-Methode bei Strömungen mit hohen Reynolds-Zahlen um Größenordnungen kürzere Rechenzeiten und bietet trotzdem die Vorteile von LES bei der Vorhersage der Turbulenzstruktur in Ablösegebieten.

Ein weiterer großer Vorteil in der Praxis ist, dass an den Rändern des Berechnungsgebiets die bekannten stationären Randbedingungen für das SST-Modell verwendet werden können.

4.2.1.4 Scale Adaptive Simulation (SAS)

Scale Adaptive Simulation (SAS) Modelle sind erweiterte URANS (Unsteady RANS) Modelle, die eine realistische Berechnung instationärer Strömungen erlauben. Im Gegensatz zu Standard URANS Methoden, die typischerweise nur grobskalige Strukturen auflösen, erlaubt SAS einen Zerfall größerer Turbulenzelemente in ein turbulentes Spektrum. SAS erreicht die Verbesserung im instationären Bereich durch die Berücksichtigung des Karman Längenmassstabs in der Skalierungsgleichung des Turbulenzmodells. Dadurch kann sich das Modell an bereits aufgelöste Strukturen anpassen und vermeidet die Verschmierung, die in Standard URANS Methoden typisch ist. Eine ausführliche mathematische Beschreibung ist im CFX Guide Line [72] zu finden.

4.2.2 Eddy Dissipation Verbrennungsmodell

In dieser Arbeit wurde das „Eddy Dissipation Combustion (EDC)“ Modell für die Verbrennungssimulation unter Berücksichtigung detaillierter Reaktionskinetik verwendet. Das Eddy Dissipation Combustion (EDC)-Modell setzt voraus, dass ein Teil des Fluids in einer Zelle gut gemischt und hauptverantwortlich für die chemische Reaktion ist. Diese gut gemischten Anteile in einer Zelle, die so genannten „feinen Skalen“, werden im Modell als idealer Rührkessel betrachtet, so dass sich die Erhaltungsgleichungen vereinfachen. In den vereinfachten Spezieserhaltungsgleichungen werden die Quellterme aus einem Reaktionsmechanismus in Arrhenius-Form berechnet. Das Gleichungssystem zur Beschreibung der feinen Skalen wird instationär mit Hilfe des ISAT Algorithmus [73] gelöst. Da bei detaillierten Reaktionsmechanismen, die typischerweise einige Dutzend Spezies und einige Hundert Reaktionen beinhalten, eine vollständige Berechnung der Kinetik vor der Strömungssimulation nicht praktikabel ist, wird beim ISAT Algorithmus eine Referenztabelle parallel zur Strömungsberechnung sukzessive mit Reaktionsdaten gefüllt (In-Situ Adaptive Tabulation).

Im EDC-Modell werden anschließend aus den ermittelten Speziesfeldern für die feinen Skalen, ihrer Lebensdauer und ihrem Anteil pro Zelle die Quellterme für die reynoldsgemittelten Spezieserhaltungsgleichungen berechnet.

4.2.3 Strahlungsmodelle

Es gibt zwei verschiedene Arten der Strahlungsmodellbildung:

1. Das auf der Strahlenverfolgung (ray-tracing) basierende Monte Carlo-Modell und das Discrete Transfer-Modell
2. Das auf der Differenzmethode basierende Rosseland- und P1-Modell.

Die zwei Gruppen unterscheiden sich in der Vorgehensweise beim Lösen der spektralen Strahlungstransfergleichung (Radiative Transfer Equation, abgekürzt RTE).

Bei der Differenzmethode wird die RTE in eine Gruppe partieller Differentialgleichungen transformiert. Nach der Diskretisierung mit der Finiten Volumen-Methode [74] können die Differentialgleichungen gelöst werden.

Bei der ray-tracing-Methode werden eindimensionale Gleichungen entlang einer Vielzahl von einzelnen Strahlen im Rechengebiet gelöst.

4.2.3.1 Rosseland Modell

Das Rosseland-Modell setzt ein optisch dichtes Medium voraus. Die von den Systembegrenzungen ausgesandte Strahlungsenergie wird sofort vom Medium absorbiert und hat somit keinen Einfluss auf den lokalen Strahlungstransport. Das hat zur Folge, dass dieses Modell in der Nähe von Wänden nicht gültig ist. Der Rosseland-Ansatz ist als eine vereinfachte Form der RTE für optisch dichte Medien mit einem „thick Limit“ von $t > 5$ zu verstehen. Dabei wird ein Diffusionsterm mit einem stark temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten in die ursprüngliche Energietransportgleichung eingefügt [72].

4.2.3.2 P1 Modell

Der Gültigkeitsbereich des P1-Modells erstreckt sich über dichte Medien mit einem „thick Limit“ von $t > 1$. Offene Wände wie Einlässe, Auslässe und Öffnungen werden als transparente Wände betrachtet. Die von innen auf diese Wände auftreffende Energie wird vollständig absorbiert. Die über die Wände zugeführte Energie wird als eine von einem schwarzen Strahler ausgehende Energiequelle mit lokaler oder benutzerspezifischer Temperatur definiert.

Das P1-Modell ist wie das Rosseland-Modell eine Vereinfachung der RTE. Im untersuchten Gebiet wird vorausgesetzt, dass die Strahlungsintensität entweder isotrop oder an bestimmten Stellen richtungsunabhängig ist [72].

4.2.3.3 Monte Carlo Modell

Der Monte Carlo-Ansatz wird im allgemein in folgenden Fällen verwendet:

1. Für feste Medien in Modellgeometrien, in denen Strahlung eine Rolle spielt, ist nur das Monte Carlo-Modell verfügbar.

2. Für Medien-Grenzflächen im Modell muss an beiden Seiten der Schnittstelle das gleiche Strahlungsmodell verwendet werden. Im Falle einer Flüssigkeits-Festkörper-Trennung und einer Festkörper-Festkörper-Trennung ist nur das Monte Carlo-Modell verfügbar.
3. Bei der Simulation mit mehreren Festkörpern kann das Strahlungsmodell unabhängig voneinander gewählt werden.

In der allgemeinen Version des Monte Carlo-Modells sind die Koordinaten der Startpunkte sowie die Richtung der Strahlen im ganzen Rechengebiet beliebig festgelegt. Beim in CFX Code inkludierten, halbzufälligen Monte Carlo-Modell wird eine bestimmte Anzahl von Strahlen mit einem im geometrischen Zentrum der Zellen festgelegten Startpunkt und einer fixen Ausrichtung vorgegeben. Diese Vereinfachung ist möglich, wenn die Zellen klein genug sind, um vorauszusetzen, dass die Strahlung nahezu isotrop über alle festen $d\Omega$ emittiert. Jeder Strahl geht von seinem Startpunkt aus bis er das Rechengebiet verlässt oder erlischt. Die Summe der absorbierten Energien jeder einzelnen Zelle ergibt die absorbierte Energie aller Strahlen, entsprechend:

$$E_{abs} = \sum_{rays} (E_n - E_{n+1}) = \sum_{rays} E_n (1 - e^{-\alpha \Delta s}) \quad (4.25)$$

Der Quellterm der Energieerhaltungsgleichung einer Zelle resultiert aus der Differenz zwischen absorbierter und emittierter Energie:

$$S_{rad} = E_{abs} - 4\alpha\sigma T^4 V \quad (4.26)$$

Die Berechnung der Strahlenreflexion an der Wand in eine Richtung entspricht dem herkömmlichen Monte Carlo-Ansatz für einen idealen diffusiven Reflektor.

4.2.3.4 Discrete Transfer Modell

Das Modell basiert darauf, dass das zu untersuchende Rechengebiet in von begrenzenden Flächen ausgehende Strahlenbahnen eingeteilt wird. Es beruht auf der Diskretisierung der Transportgleichung entlang von Strahlen.

Die Bahn eines Strahles setzt sich aus Einzelstrecken zusammen, die durch die Elementgröße bestimmt werden. Die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Elemente werden als konstant angenommen.

Für die Gestaltung effizienter Strahlenbahnen und einer brauchbaren Modellbeschreibung gilt es wie beim Monte Carlo-Ansatz, ein gut ausgerichtetes und möglichst grobes Netz zu erstellen.

Um genaue Resultate erlangen zu können, müssen die Elemente so gewählt werden, dass das Strahlungsgebiet nahezu homogen ist. Das heißt, die Elemente sollten gerade so groß gewählt werden, dass sich die Strahlstreuung nicht fortpflanzen kann.

Bei nicht grauen Modellen werden die einzelnen Strahlenbahnen einzeln berechnet.

Der gesamte Strahlungstransfer berechnet sich aus der Summe der Einzelstrahlungen eines jeden Strahles.

Grundsätzlich ist das Discrete Transfer-Modell dem Monte Carlo-Modell sehr ähnlich.

Anders als beim Monte Carlo-Modell ist die Ausrichtung der Strahlen festgelegt und nicht zufällig gewählt.

Die Strahlen starten von Randflächen und werden nur entlang von Bahnen zwischen zwei begrenzenden Wänden betrachtet. Sie werden weder einzeln an Wänden reflektiert noch bis zu ihrer Auflösung verfolgt.

Die relevanten Gleichungen bzw. Intensitätsbilanzgleichungen sind in [72] ausführlich vorgestellt.

Bei Modellen mit nicht grauen Wänden und einem großen Spektralbereich der Strahlung wird das Discrete Transfer Modell gegenüber dem Monte Carlo-Modell ineffizient, da das Discrete Transfer Modell jeden Spektralbereich unabhängig voneinander berechnet. Somit nimmt die Berechnungsdauer proportional zur Bandbreite zu.

4.2.4 Magnussen Russmodell

Das Magnussen Rußmodell stellt eine Berechnung von Verbrennungsprodukten, wie Ruß und NO_x dar.

Zur Berechnung der Rußbildung sind folgende Schritte zu betrachten:

1. Bildung von Rußbildnern in Form von Radikalen.
2. Bildung von Rußpartikeln aus den Radikalen.
3. Oxidation der Rußpartikel und Radikale.
4. Berechnung des Einflusses der Turbulenz auf die Reaktionsgeschwindigkeiten mit dem Magnussens Eddy-Dissipations-Modell.

Die Transportgleichungen für den Rußmassenanteil \tilde{Y}_s und die spezifische Konzentration der Radikale X_N sind folgende:

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Y}_s)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{Y}_s)}{\partial x_j} = \left(\left(\bar{\mu} + \frac{\mu_t}{Pr_t} \right) \frac{\partial\tilde{Y}_s}{\partial x_j} \right) + \tilde{S}_{soot,f} + \tilde{S}_{soot,c} \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{X}_N)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{X}_N)}{\partial x_j} = \left(\left(\bar{\mu} + \frac{\mu_t}{Pr_t} \right) \frac{\partial\tilde{X}_N}{\partial x_j} \right) + \tilde{S}_{nuclei,f} + \tilde{S}_{nuclei,c} \quad (4.28)$$

Die beiden Gleichungen enthalten je einen Term für die Bildung (Index f) und die Oxidation (Index c) der jeweiligen Größe. Die Bildung der Radikale und des Rußes erfolgt nach Tesner et al. [75]:

$$\tilde{S}_{soot,f} = m_p + (a - bC_s)C_N \quad (4.29)$$

$$\tilde{S}_{nuclei,f} = n_0 + (f - g)C_N - g_0C_NC_s \quad (4.30)$$

indem die Partikeldichte der Radikale C_N und des Rußes C_s als

$$C_N = \rho A X_N, \quad C_s = \rho \frac{Y_s}{m_p} \quad (4.31)$$

definiert sind.

Die Masse eines Rußpartikels m_p in Gl. (4.29) und die spontane Radikalbildung n_0 in Gl. (4.30) sind nach diesen Gleichungen

$$m_p = \frac{\rho_s \pi d^3}{6}, \quad n_0 = a_0 f_c \rho Y_{fuel} \exp\left(\frac{-T_A}{T}\right) \quad (4.32)$$

berechenbar.

Die empirisch bestimmten Konstanten wie z.B. die Dichte des Rußes ρ_s oder der Partikeldurchmesser d sind in Tab. 4.2 aufgelistet.

Dieses Rußmodell kann entweder für eine einphasige oder Mehrphasige Strömung verwendet werden, jedoch muss die Parameter für die Rußbildung in einem Fluid zugewiesen werden.

Parameter	Wert
ρ_s	2 000 [kg/m ³]
d	$1.785 * 10^{-8}$ [m]
a_0	$1.350 * 10^{37}$ [1/(kg s)]
f_c	Kohlenstoffmassenanteil im Brennstoff (z. B. 12/16 für Methan)
T_A	90 000 [K]
$f - g$	100 [1/s]
g_0	$1.000 * 10^{-15}$ [m ³ /s]
a	$1.000 * 10^5$ [1/s]
b	$8.000 * 10^{-14}$ [m ³ /s]

Tab. 4.2: Parameter für das Magnussen Rußmodell [72]

4.3 CFX Programmpaket

4.3.1 Diskretisierungsmethode und Lösungsalgorithmus

Durch die Diskretisierungsmethoden können die nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen in ein System von algebraischen Gleichungen überführt werden. Hierzu wird ein numerisches Gitter über die Geometrie der zu berechnenden Strömung gelegt. Die in CFD-Programmen verwendeten Diskretisierungsmethoden sind in der Literatur beschrieben [76]: Finite-Elemente-Methode (FEM), Finite-Differenzen-Methode (FDM) und Finite-Volumen-Methode (FVM).

Die Diskretisierung der integralen Form der Erhaltungsgleichungen (Finite-Volumen-Methode) hat gegenüber einfachen Finite-Differenzen-Methode (FDM) den Vorteil, dass die Erhaltung der physikalischen Größen (Masse, Impuls, etc.) nicht nur für gewisse Gitterpunkte, sondern für jedes Kontrollvolumen und damit für das gesamte Berechnungsgebiet gewährleistet ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Verfahren des ANSYS CFX Codes angewendet:

1. Finite Volumen Diskretisierungsmethode
2. Strukturierte Hexaeder
3. Körperangepasstes blockstrukturiertes Gitter mit zellenorientierter Anordnung der Variablen
4. Mehrgitterverfahren

In den nachfolgenden Abschnitten werden die in dieser Arbeit angewendeten Diskretisierungs- und Lösungsverfahren im Detail vorgestellt. Ausführliche Beschreibungen dieser Techniken finden sich unter anderem in [72].

4.3.1.1 Finite-Volumen-Methode

In Abb. 4.4 ist ein einzelnes Volumenelement (V-Element, auch Berechnungszelle genannt) des sich ergebenden numerischen Gitters dargestellt, wobei der Mittelpunkt des Volumenelements die Bezeichnung P, die Mittelpunkte der benachbarten Volumenelemente

entsprechend ihrer relativen Lage mit den englischen Bezeichnungen East E, West W, North N und South S sowie High H und Low L (Kompaßnotation) und die Mittelpunkte der Grenzflächen zwischen den Volumenelementen mit e, w, n, s, h und l gekennzeichnet wurden [77]. Die Diskretisierung mit Hilfe der FVM erfolgt durch Approximation der Flüsse durch die Kontrollvolumenwände. Dazu wird die allgemeine Form der Bilanzgleichung (Gl. (4.19)) zunächst über die Volumenelemente integriert [78]:

$$\underbrace{\int_{(V)} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \Phi) dV}_{\text{Akkumulationsterm}} + \underbrace{\int_{(V)} \nabla (\rho \vec{v} \Phi) dV}_{\text{Konvektionsterm}} = \underbrace{\int_{(V)} \nabla (D_\phi \text{grad} \Phi) dV}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{\int_{(V)} S_\phi dV}_{\text{Quellterm}}. \quad (4.33)$$

Die durch die Integration entstehenden Bilanzgleichungen gewährleisten eine konservative Diskretisierung, d.h. es ist sichergestellt, dass die in ein Kontrollvolumen einströmende Transportgröße F auch ausströmt. Die Bilanzerhaltung ist ein wesentlicher Vorteil der FVM gegenüber anderen Diskretisierungsmethoden, welche die Transportgröße direkt approximieren.

Mit der Anwendung des GAUSS-Integralsatzes auf Gl. (4.33) werden Konvektionsterm und Diffusionsterm von Volumenintegralen in Oberflächenintegrale überführt [4311-3]:

$$\begin{aligned} \int_{(V)} \nabla (\rho \vec{v} \Phi) dV &= \int_{(A)} (\rho \vec{v} \Phi) d\vec{A}, \\ \int_{(V)} \nabla (D_\phi \text{grad} \Phi) dV &= \int_{(A)} (D_\phi \text{grad} \Phi) d\vec{A}. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Ersetzt man Gl. (4.34) in Gl. (4.33), erhält man die Gleichung:

$$\underbrace{\int_{(V)} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \Phi) dV}_{\text{Akkumulationsterm}} + \underbrace{\int_{(A)} (\rho \vec{v} \Phi) d\vec{A}}_{\text{Konvektionsterm}} = \underbrace{\int_{(A)} (D_\phi \text{grad} \Phi) d\vec{A}}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{\int_{(V)} S_\phi dV}_{\text{Quellterm}}. \quad (4.35)$$

In Gl. (4.35) bezeichnet V das Volumen und A die gesamte Oberfläche des Volumenelements. Die Größen $\rho, \Phi, \vec{v}, D_\phi$ und S_ϕ werden innerhalb des Volumenelements bzw. auf dessen Oberfläche als konstant angenommen und bei der numerischen Simulation in den Mittelpunkten der entsprechenden Volumenelemente berechnet [72]. Die Größen an den

Grenzflächen der Volumenelemente lassen sich aus den Größen an den Mittelpunkten interpolieren.

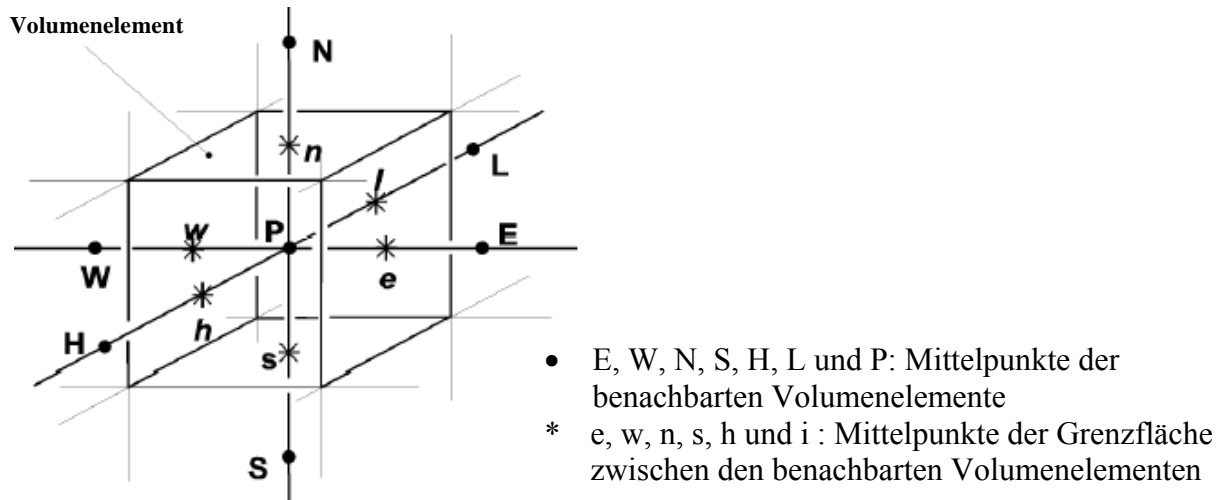


Abb. 4.4: Bezeichnung des Volumenelements im numerischen Gitter [77]

Die Diskretisierung der vier Terme in Gl. (4.35) wird hierbei getrennt behandelt.

Akkumulationsterm

Bei der Simulation von instationären Strömungsvorgängen wird die gesamte Zeitdauer in einzelne Zeitschrittweiten Δt unterteilt (zeitliche Diskretisierung, äußere Iterationen), wobei innerhalb dieser relativ kurzen Zeitintervalle alle o.g. Größen als konstant angenommen werden.

Innerhalb dieser Zeitschritte müssen die Größen zu einer konvergenten Lösung geführt werden (innere Iterationen). Da die Volumenelemente relativ klein sind, kann näherungsweise folgendes angenommen werden [80]:

$$\int_{(V)} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \Phi) dV = \frac{\partial}{\partial t} (\rho \Phi) dV. \quad (4.36)$$

Konvektionsterm

Die Diskretisierung des Konvektionsterms kann wie folgt dargestellt werden [80]:

$$\int_{(A)} (\rho \vec{v} \Phi) d\vec{A} = (\rho v_x A)_e \Phi_e - (\rho v_x A)_w \Phi_w + (\rho v_y A)_n \Phi_n - (\rho v_y A)_s \Phi_s + (\rho v_z A)_h \Phi_h - (\rho v_z A)_i \Phi_i. \quad (4.37)$$

wobei e, w, n, s, h und i die Mittelpunkte der Grenzflächen zwischen den benachbarten Volumenelementen indizieren (siehe Abb. 4.4).

Die Werte von Φ auf den jeweiligen Grenzflächen können mit verschiedenen unten genannten Diskretisierungsschemen (Diskretisierungsansätzen) aus den Werten der jeweiligen Mittelpunkte der betrachteten Volumenelemente und der benachbarten Volumenelemente interpoliert werden.

Diffusionsterm

Die Diskretisierung des Diffusionsterms wird in ähnlicher Weise wie die des Konvektionsterms durchgeführt:

$$\int_{(A)} (D_\phi \text{grad} \Phi) d\vec{A} = \left(D_\phi \frac{\partial \Phi}{\partial x} A \right)_e - \left(D_\phi \frac{\partial \Phi}{\partial x} A \right)_w + \left(D_\phi \frac{\partial \Phi}{\partial y} A \right)_n - \left(D_\phi \frac{\partial \Phi}{\partial y} A \right)_s + \left(D_\phi \frac{\partial \Phi}{\partial z} A \right)_h - \left(D_\phi \frac{\partial \Phi}{\partial z} A \right)_i. \quad (4.38)$$

Die Werte von $\partial \Phi / \partial x_j$ bzw. D_ϕ auf den jeweiligen Grenzflächen sind aus den jeweiligen Mittelpunkten der betrachteten Volumenelemente und ihrer Nachbar-Volumenelemente zu interpolieren. Hierzu dienen wieder die unten genannten Diskretisierungsschemen, die auch für den Konvektionsterm benötigt werden.

Quellterm

Bei der Diskretisierung des Quellterms wird angenommen, dass die Quellstärke innerhalb des Volumenelements homogen verteilt ist. Unter dieser Annahme kann näherungsweise folgendes festgestellt werden:

$$\int_{(V)} S_{\phi} dV = S_{\phi} V. \quad (4.39)$$

Hierzu muss der lineare approximierter Quellterm (Quelltermlinearisierung) abgeleitet und wie folgt dargestellt werden:

$$(S_{\phi} V)_p = s_{\phi,1} - s_{\phi,2} \Phi_p, \quad (4.40)$$

indem $s_{\phi,1}$ und $s_{\phi,2}$ Koeffizienten, die in Abhängigkeit von den für Φ eingesetzten Größen für das jeweilige strömungstechnische Problem spezielle Werte bedeuten.

$s_{\phi,1}$ stellt den konstanten Teil des Quellterms dar. $s_{\phi,2}$ verstärkt die Diagonaldominanz der Koeffizientenmatrix und hat damit entscheidenden Einfluss auf das Konvergenzverhalten des Gleichungssystems.

4.3.1.2 Mehrgitterverfahren

Das Mehrgitterverfahren bietet eine Möglichkeit zur effizienten Lösung von Gleichungssystemen mehrdimensionaler Probleme in der numerischen Mathematik.

Partielle Differentialgleichungen können damit mit einem Rechenaufwand von der Ordnung $O(N)$ mit N der Anzahl der Unbekannten gelöst werden.

Bei dem Mehrgitterverfahren wird das Simulationsgebiet mit mehreren unterschiedlichen feinen Gittern vernetzt. Dabei sollten die Gitter derart ineinander geschaltet sein, dass bei der Übertragung der Zwischenergebnisse zwischen den Gittern so wenig wie möglich zusätzliche Rundungsfehler auftreten.

Die Grundidee ist, dass die Auflösung des Gitters in einer Hierarchie von Ebenen immer weiter vergrößert und somit auch die Problemgröße reduziert wird. Auf den groben Gittern werden aber jeweils nur Korrekturen der Fehler auf den feineren Gitter mittels Glättern (Gauß-Seidel oder Jakobi Relaxation) angenähert und anschließend aufaddiert.

Hochfrequente Fehleranteile werden durch diese Prozedur schnell gedämpft. Der Fehler wird also sehr schnell glatt. Niederfrequente Fehleranteile auf den feinen Gittern werden dabei zu hochfrequenten Fehleranteilen auf größeren Gittern, die die Glätter schnell reduzieren können. Der Einsatz der groben Gitter beschleunigt die Informationsausbreitung über dem Diskretisierungsgebiet. Die Kombination von Grobgitterkorrektur und Glätter ergibt eine schnelle, maschenweite unabhängige Konvergenzrate. Mehrgitterverfahren können die Norm des Fehlers für das Poisson-Problem in einem Mehrgitterzyklus um mehr als den Faktor 10 reduzieren.

Abb. 4.5 stellt das Ergebnis einer virtuellen Vergrößerung des Gitters nach dem Mehrgitterverfahren dar.

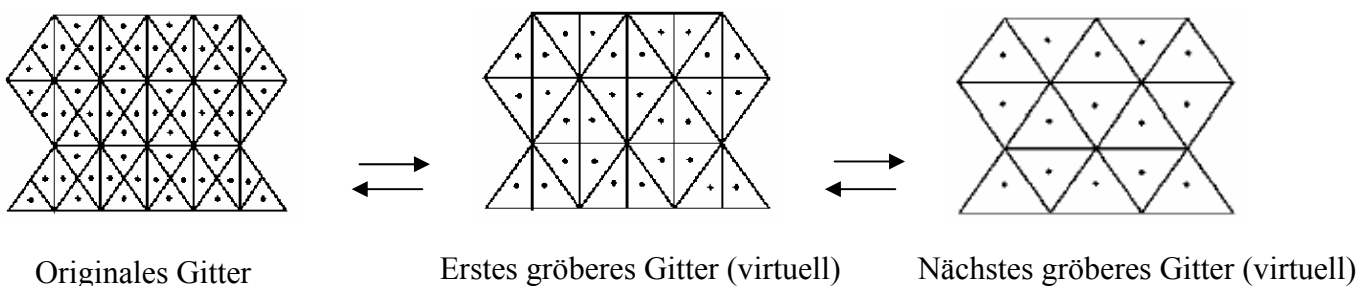


Abb. 4.5: Vergrößern des Gitters nach dem Mehrgitterverfahren [72]

4.4 Durchführung der numerischen Simulationen

Um eine numerische Simulation durchführen zu können, benötigt man ein Modell des zu untersuchenden Objektes. Das Modell soll eine Nachbildung des Originalobjektes darstellen und so weit wie möglich vereinfacht sein.

Randbedingungen wie Wände, Ausström- und Einströmquerschnitte müssen genau definiert werden, bevor man das Objekt vernetzen kann. Die Feinheit des Berechnungsgitters ist maßgebend für das Berechnungsergebnis.

Auf die Beschreibung der physikalischen Vorgänge und der verschiedenen Turbulenzmodelle bei der numerischen Simulation wurde bereits in Kapitel 4.2 ausführlich eingegangen.

4.4.1 Übersicht

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Poolflammen von DTBP mit dem kommerziellen CFD-Code, ANSYS CFX Software Package, simuliert. Die in den Simulationen verwendete Durchmesser betragen 1.12 m und 3.15 m (nach Umrechnung der quadratischen Poolfläche in flächenmäßig gleichgroße kreisförmige Poolfläche).

Das Programm ANSYS CFX Software Package (Version CFX-5.7) ist ein Finite-Volumen-CFD-Programmsystem zur Lösung von Navier-Stokes-Gleichungen. Mit einem robusten und schnellen Löser lassen sich die bisher üblichen langen Rechenzeiten erheblich verkürzen. Der Postprozessor ermöglicht eine umfangreiche qualitative und quantitative Analyse der Berechnungsergebnisse. Das Programm ANSYS CFX Software Package (Version CFX-5.7) arbeitet mit unstrukturierten, hybriden Rechengittern, in denen Tetraeder-, Hexaeder-, Prismen- und Pyramidenelemente in beliebiger Anordnung vorkommen können. Durch die flexible Gittergenerierung ist eine nahezu automatische Vernetzung von komplexen Geometrien möglich.

Das Programm ANSYS CFX Software Package (Version CFX-5.7) besteht aus:

- ANSYS ICEM CFD 5.1 für die Modellerstellung und Netzgenerierung,
- CFX-Pre 5.7, dem Preprocessor für die Modellierung von Strömungs-, Strahlungs- und Verbrennungsvorgängen,

4 CFD (Computational Fluid Dynamics) Simulationen

- CFX-Solve 5.7 als Solver, welcher die Berechnung der Zustände im modellierten Volumen übernimmt, und
- CFX-Post 5.7: Der Postprocessor bietet die Möglichkeit, die Rechenergebnisse zu visualisieren.

In Tab. 4.3 findet sich eine Übersicht der durchgeführten Simulationen mit einer Auflistung der eingesetzten Submodelle.

Der Brennstoff DTBP wurde im Preprocessor als neues Material erstellt, da im Programm noch keine Daten für organische Peroxide vorhanden waren. Aus diesem Grund war es auch nicht möglich, die Verbrennungssimulation mit einem vordefinierten komplexen Reaktionsmodell, dem so genannten Flamelet-Verbrennungsmodell durchzuführen. Um den Brennstoff in den verwendeten Submodellen integrieren zu können, wurden mehrere Simulationen durchgeführt.

Die Erläuterungen zur Geometrieerstellung, Gittergenerierung, Auswahl und Konfiguration der Submodelle sowie zur Definition der Anfangs- und Randbedingungen erfolgen in den nachfolgenden Kapiteln.

Bezeichnung	Geometrie	Pooldurchmesser	Turbulenzmodell	Strahlungsmodell
01	3D	1.12 m	$k - \varepsilon$	Discrete Transfer Modell
02	3D	1.12 m	LES	Discrete Transfer Modell
03	3D	1.12 m	DES	Discrete Transfer Modell
04	3D	1.12 m	DES mit SAS	Discrete Transfer Modell
05	3D	3.15 m	$k - \varepsilon$	Discrete Transfer Modell
06	3D	3.15 m	LES	Discrete Transfer Modell
07	3D	3.15 m	DES	Discrete Transfer Modell
08	3D	3.15 m	DES mit SAS	Discrete Transfer Modell

Tab. 4.3: Übersicht über die durchgeführten Simulationen

4.4.2 Erstellung der Geometrie und Gittergenerierung

Bei der Erstellung eines dreidimensionalen Modells wird das zu modellierende Objekt aus Einzelvolumina zusammengesetzt. ICEM CFD bietet dazu die Möglichkeit, aus einfachen Geometrieelementen wie Punkten und Kurven Flächen bzw. Volumina zu kreieren, die wiederum miteinander zu den komplexesten Formen verknüpft werden können. ICEM CFD ordnet jedem Volumen einzelne Linien, deren Eckpunkte und die daraus entstehenden Flächen zu.

Man kann später im CFX-Pre die einzelnen Volumina nur dann mit verschiedenen Eigenschaften belegen, wenn man einen „material point“ ins jeweilige Volumen setzt und somit einen Body, d.h. ein Rechengebiet definiert. Diese Vorgehensweise bewährt sich z. B. bei vom Fluid umströmten, strahlenden Körpern.

Weiterhin ist zu beachten, dass das Modell geschlossen ist und keine Löcher aufweist. ICEM CFD färbt dazu sämtliche flächenbegrenzenden Kanten in verschiedene Farben ein, um bereits während der Modellbildung feststellen zu können, ob eine Fläche eine benachbarte schneidet bzw. berührt und somit ein geschlossenes Volumen bilden kann. Nur rote und blaue Kanten garantieren für ein geschlossenes Volumen.

Die Modellierung der DTBP-Poolflammen erfolgte unter Verwendung folgender Geometrien (Volumen geschlossen):

- Der Pool wurde jeweils mit quadratischer Grundfläche definiert.

- 1.12 m Pooldurchmesser (quadratische Form)
Volumen in X-, Y- und Z-Richtung: 10 m, 10 m, 10 m
10 m, 10 m, 20 m
Höhe der Poolwand als H_{rim} : 0.010 m

- 3.15 m Pooldurchmesser (quadratische Form)
Volumen in X-, Y- und Z-Richtung: 20 m, 20 m, 30 m
Höhe der Poolwand als H_{rim} : 0.025 m

Die gesamten Geometrien wurden mit Hexa-Gittern vernetzt, wobei die Zellengrößen der Gitter in der Nähe der Poolwand auf bis zu 0.001 m Kantenlänge verfeinert definiert wurden. Die Zellen vergrößerten sich dann schrittweise auf bis zu 0.5 m bzw. 1 m Kantenlänge in Richtung der „open (pressure) boundaries“. Die Anzahl der Zellen pro Volumen erreichte somit Werte von 100 000 bis 400 000. Wie in Abschnitt 4.3.2 erwähnt, verkürzt diese Mehrgittermethode die Rechenzeit enorm.

In Abb. 4.6 sind beispielhaft die vernetzte Simulationsgeometrie bzw. die Gitter für eine Poolflamme von DTBP ($d = 3.15$ m) dargestellt.

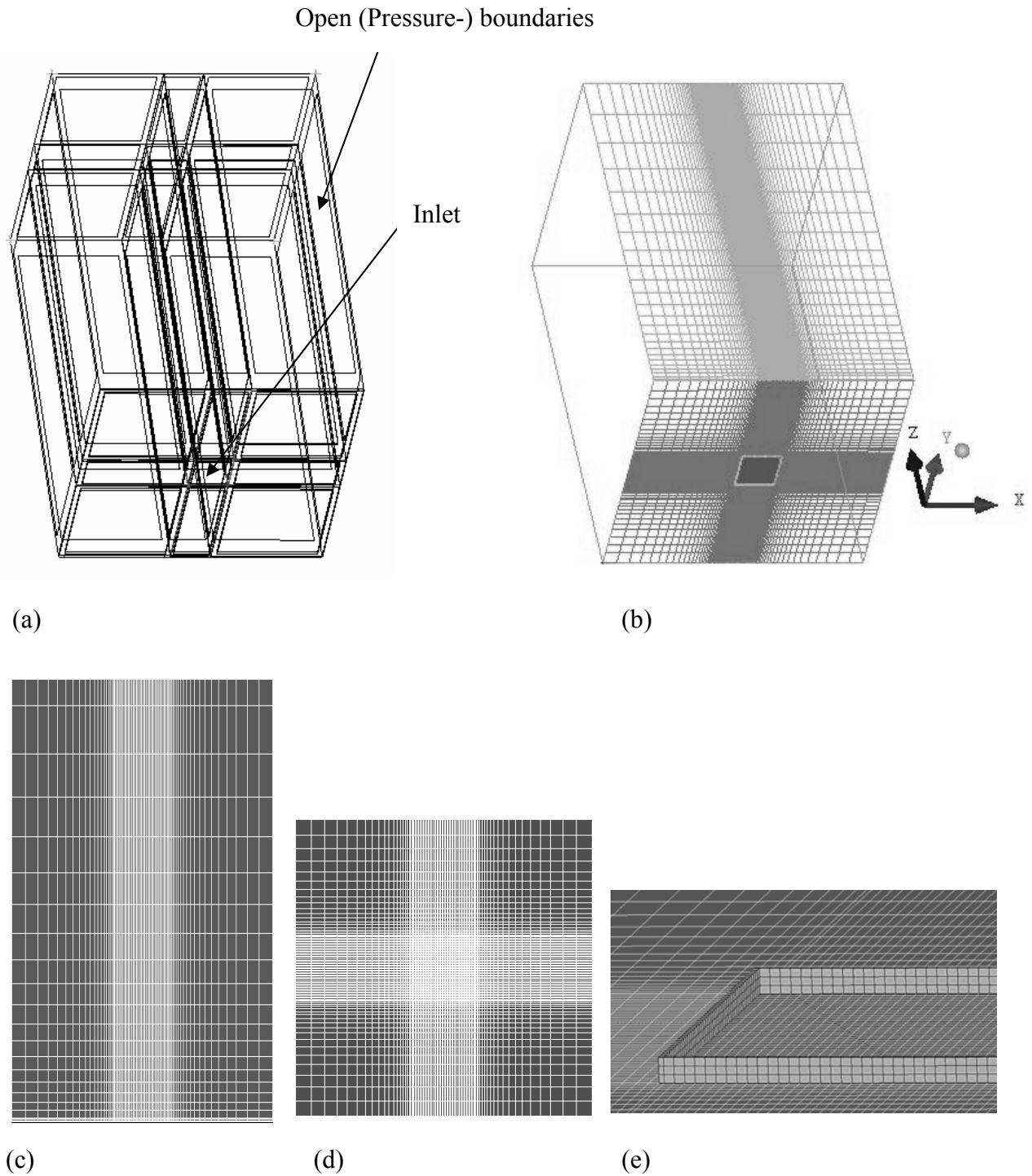


Abb. 4.6: Gitter zur Modellierung einer DTBP-Poolflamme ($d = 3$ m); (a) Blockverteilungen in der gesamten Geometrie; (b) Zellenverteilung in der gesamten Geometrie; (c) Gitter in der x,z-Ebene; (d) Gitter in der x,y-Ebene (e) Ausschnitt des Gitters in Poolnähe

4.4.3 Implementierung des Brennstoffes DTBP

Für die Modellierung der DTBP-Poolflammen wurde ein Datensatz für den neuen Brennstoff DTBP im Programm ANSYS CFX erstellt.

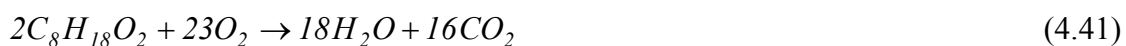
Folgende Daten [253-2] wurden im CFX-Preprocessor implementiert (Tabelle 4.4):

Material	Di-tert-butylperoxid
Thermodynamischer Zustand	Pures Gas
Absorptionskoeffizient	1.00 [1/m]
Dynamische Viskosität	$1.20 \cdot 10^{-7}$ [kg/(m s)]
Molare Masse	146 [kg/kmol]
Brechungsindex	1.30
Streuungskoeffizient	0.00 [1/m]
Wärmeleitfähigkeit	0.02 [W/(m K)]
Spezifische Wärmekapazität	$6.85 [\text{m}^2/(\text{s}^2 \text{K})] * (17.34 + T * 0.72 [1/\text{K}] - T^2 * 3.36 * 10^{-4} [1/\text{K}^2] + T^3 * 4.85 * 10^{-8} [1/\text{K}^3])$
Referenz Druck	1 [atm]
Referenz spezifischer Enthalpie	$- 1.78 * 10^7$ [J/kg]
Spezifische Wärme	Temperaturabhängig bei konstantem Druck

Tab. 4.4: Implementierte Daten von DTBP im Programm ANSYS CFX

Das in die vordefinierte Volumengeometrie einströmende gasförmige DTBP vermischt sich ideal mit der dort vordefinierten Luft.

Da die Elementarreaktionen für die DTBP-Verbrennung bei normalem Druck, z. B. 1 bar, bisher nicht in Form einer durch das Programm ANSYS CFX verwertbaren Library implementiert werden konnten, wurde die Brutto-Verbrennungsreaktion verwendet.



D. h., bei der (vollständigen) Verbrennung entstehen nur CO_2 und H_2O als Produkte.

Zwischenprodukte wurden hierbei nicht berücksichtigt.

Die Vorwärtsreaktion ist dabei nach der Arrhenius-Gleichung (Gl. (2.34)) zu berechnen.

Die Rückwärtsreaktion ist in den Simulationen nicht implementiert.

Für die Verbrennung des DTBP sind die Aktivierungsenergie $\tilde{E}_A = 1.53 * 10^5$ [J/mol] und der prä-exponentielle Faktor $A = 4.20 * 10^{15}$ [m^{2.79}/(s mol^{0.93})] eingegeben worden [49,81,82], wobei die Einheit des prä-exponentiellen Faktors im Programm automatisch berechnet wurde. Die Reaktionsordnung von DTBP wurde als 0.97 [49] definiert.

Um die Rußbildung bei der Verbrennung berücksichtigen zu können, wurde das Magnussen-Rußmodell verwendet (Details siehe Abschnitt 4.3.2.5).

4.4.4 Anfangs- und Randbedingungen sowie Zeitschritte

Die Randbedingungen für alle Modellierungen stimmen weitgehend überein, die Anfangsbedingungen sind identisch. Als Fluid wird Luft angenommen, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid. Zusätzlich wird eine geringe Luftfeuchtigkeit angenommen. Das Vorliegen der Spezies Kohlenstoffdioxid und Wasser schon zu Beginn der Reaktion ist bei der Verwendung des Eddy-Dissipations-Modells unabdingbar.

Das Modell berücksichtigt keine kinetischen Zeitskalen sondern die Konzentrationen der einzelnen Spezies und die Turbulenz in Form von k und ε .

Ist die Konzentration einer Spezies örtlich gleich Null, dann wird dort, auch wenn es sich um eine Produktkonzentration handelt, keine Reaktion initiiert.

Die Massenanteile der einzelnen Spezies im Bilanzgebiet zum Zeitpunkt $t = 0$ s sind in Tab. 4.5 aufgeführt.

Spezies	Massenanteil
Stickstoff	0.7600
Sauerstoff	0.2320
Kohlenstoffdioxid	0.0001
H ₂ O	0.0001
DTBP	0.0000
Ruß	0.0000

Tab. 4.5: Zusammensetzung des Fluids zu Beginn der Berechnungen

4 CFD (Computational Fluid Dynamics) Simulationen

Die definierten Anfangsbedingungen wie z.B. Temperatur oder Druck sind in Tab. 4.6 aufgelistet. Der Druck wird gleichzeitig als Referenzdruck festgelegt, auf den sich alle anderen definierten und berechneten Drücke beziehen.

Größe	Wert
Temperatur	293 K
Druck	1 bar
Strömungsgeschwindigkeit	0 m/s
Dichte der Luft bei Berücksichtigung der Luftfeuchtigkeit	1.244 kg/m ³
Erdbeschleunigung	− 9.800 m/s ²

Tab. 4.6: Anfangsbedingungen der Modellierungen

Im Programm ist anstatt Massenabbrandrate die „Mass flow rate“ einzugeben. Die aus den Experimenten ermittelten Massenabbrandraten von DTBP wurden daher in die „Mass flow rate“ umgerechnet (bei dem Durchmesser von 1.12 m als 0.28 kg/s und von 3.15 m als 2.70 kg/s). Zum Zeitpunkt $t = 0$ s wird der Brennstoff im Experiment entzündet bzw. beginnt in der Modellierung der erste Rechenschritt. Von diesem Zeitpunkt an wächst die Größe der Flamme bis sie sich nach einiger Zeit voll ausgebildet hat.

Die ersten Testberechnungen haben gezeigt, dass die Flammen bei einem Pooldurchmesser $d = 1.12$ m spätestens zum Zeitpunkt $t = 6$ s ihre volle Größe erreichen, bei $d = 3.15$ m nach etwa $t = 8$ s.

Es zeigte sich im Experiment, dass analog zum Anwachsen der Flamme, die Massenabbrandrate von einem Minimum ausgehend auf einen annähernd konstanten Wert ansteigt. Erst wenn der Brennstoffvorrat fast aufgebraucht ist, nimmt die Massenabbrandrate deutlich ab, bis sie beim Erlöschen der Flamme gleich Null wird. Die in Tab. 4.7 aufgeführten Massenabbrandraten beziehen sich auf den statistisch stationären Bereich.

Es wurde in den Modellierungen ein linearer Anstieg von $\dot{m}'' = 0$ zum Zeitpunkt $t = 0$ s auf die tabellierten Werte vorgegeben. Der Zeitpunkt, an dem das Maximum erreicht wurde, wird anhand der obigen Testberechnungen mit $t = 6$ s bzw. $t = 8$ s festgelegt.

Die Zeitschritte für die DTBP-Poolflamme wurden je nach der Feinheit des Gitters und dem Pooldurchmesser von $t = 10^{-2}$ s bis auf $t = 10^{-5}$ s ausgeführt.

Randbedingung	Größe	Wert
Pool (Inlet)	Temperatur	383 K
	Mass flow rate	0.28 kg/s für $d = 1.12$ m und 2.70 kg/s für $d = 3.15$ m
Side und Top (Open Boundaries)	Temperatur	293 K
	Druck	1 bar
Ground und Wände des Pools (rim)	Wärmeübertragung	Adiabatisch

Tab. 4.7: Randbedingungen der Modellierungen

4.4.5 Wahl und Konfiguration der Submodelle

Turbulenzmodelle

Das k - ε Modell ist ursprünglich nicht für auftriebsbestimmte, anisotrope, turbulente Naturkonvektionsströmungen entwickelt worden. Daher ist es für die genaue Beschreibung der auftriebskraftbehafteten Strömung nicht geeignet, jedoch für eine grobe Beschreibung anwendbar.

Das Large Eddy Simulation (LES) Modell und das Detached Eddy Simulation (DES) Modell sind zwar zur Beschreibung solcher Strömungen am besten geeignet, erfordern jedoch einen immensen Rechenaufwand. Da die Wirbel dann direkt ohne Modellannahmen berechnet werden, ist eine äußerst gute Diskretisierung in Raum und Zeit erforderlich. Dies bedeutet einerseits eine feine Vernetzung der Geometrie, insbesondere aber auch die Wahl eines sehr kleinen Zeitschrittes von $t = 10^{-5}$ s.

Die Verbesserung der Turbulenz im instationären Bereich wurde durch die Anwendung des Scale Adaptive Simulation (SAS) Modells, das einen Zerfall größerer Turbulenzelemente in ein turbulentes Spektrum erlaubt, erreicht. Dieses Modell eignet sich zusammen mit dem DES Modell besser als mit dem LES Modell.

Dank der gestiegenen Rechenleistung moderner Computer und der Möglichkeit, Parallelrechnungen auf preiswerten PC-Clustern durchzuführen, war die Anwendung solcher zeitaufwendigen Modelle in dieser Arbeit möglich.

Verbrennungsmodell

Das Eddy Dissipation Simulation Modell (EDS) ist für die allgemeine Verbrennungsmodellierung geeignet und ermöglicht die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Edukten und den Produkten. In dieser Arbeit wurde als Verbrennungsmodell nur das EDS-Modell verwendet. Wie in Kapitel 4.3.2.3 erwähnt, war die Verwendung des Flamelet Modells, das Reaktionsmechanismen mit mehreren Einzelreaktionen beschreibt, für die DTBP-Verbrennungsmodellierung noch nicht möglich.

Wärmestrahlungsmodelle

Die großen Inhomogenitäten im Bilanzgebiet bezüglich Temperatur und Spezieskonzentrationen führen zu stark variierenden Absorptionskoeffizienten. Um diese Problemstellung beheben zu können, wurde zur Berechnung der Wärmestrahlung das Discrete Transfer Modell gewählt. Vorher wurden die in Kapitel 4.2.3 vorgestellten Strahlungsmodelle in Testsimulationen verwendet. Es hatte sich aber gezeigt, dass das Discrete Transfer Modell die besten Konvergenzergebnisse bei der Rechnung mit anderen Submodellen ergibt. Das Monte Carlo Modell wäre auch eine gute Option gewesen, jedoch war der Rechenaufwand deutlich größer als beim Discrete Transfer Modell.

Rußmodell

Das Magnussen Modell bietet sich zur Modellierung der Rußbildung bei der DTBP-Verbrennung aus zwei Gründen an. Zum einen stellt es eine direkte Erweiterung des eingesetzten EDS Modells dar und dient zur Berechnung von Verbrennungsprodukten wie Ruß und NO_x. Andererseits berechnet es die Rußbildung in direkter Abhängigkeit vom Brennstoffmassenanteil. Dies ist zwingend erforderlich, da im Rahmen dieser Arbeit die Verbrennung von DTBP zu Kohlendioxid und Wasser in einer Ein-Schritt-Reaktion (Bruttoreaktion) ohne Entstehung jeglicher Zwischenprodukte beschrieben wird.

Als Anfangs- und Randbedingungen werden sowohl der Rußmassenanteil Y_S als auch die spezifische Konzentration der Radikale X_{Nuclei} im gesamten Bilanzgebiet gleich Null gesetzt. Um für die Berechnung der Wärmestrahlung der einzelnen kohärenten Strukturen einer Poolflamme wie hot spots, Rußballen und Reaktionszone sowohl ihre jeweilige mittlere

Temperatur als auch ihre jeweiligen mittleren Absorptionskoeffizienten angeben zu können [18], wurden die Absorptionskoeffizienten bei den Simulationen definiert.

Der Absorptionskoeffizient hängt generell vom Rußmassenanteil bzw. -volumenanteil und von den optischen Eigenschaften der Rußpartikel ab.

In dieser Arbeit wurde der Absorptionskoeffizient wie folgt definiert:

$$k = k_g + k_s. \quad (4.42)$$

Wobei k für den gesamten Absorptionskoeffizienten steht, der sich aus k_g für die Gasphase und k_s für den Rußanteil zusammensetzt.

Hierbei ist der Absorptionskoeffizient für den Rußanteil k_s nach Gl. (4.43) vorgegeben:

$$K_s = 1226 V_s T. \quad (4.43)$$

V_s beschreibt hier den Ruß-Volumenanteil.

Da der Rußmassen- bzw. Volumenanteil zu Beginn der Modellierung bei nahezu gleich Null liegt, kann das Modell numerische Instabilitäten verursachen.

Um dies zu vermeiden, wurde im Programm die „Step-Funktion“ (in Gl. (4.44) als $\max(0., f_{m,s})$ vorgegeben) für die V_s -Berechnung verwendet. Durch die Step-Funktion wird der Wert des Rußvolumenanteils „0“ während der Simulation ständig herausgefiltert, wodurch ein Abstürzen der Rechnungen aufgrund von Instabilitäten verhindert wird.

Der Volumenanteil des Rußes, V_s , ist nach

$$V_s = \frac{\max(0., f_{m,s}) \rho_f}{\rho_s} \quad (4.44)$$

zu berechnen [83].

Die Verknüpfung zwischen dem gesamten Absorptionskoeffizienten und dem Absorptionskoeffizienten für den Rußanteil erfolgt nach der „CEL-Expression“ Methode im Programm [72].

5 Ergebnisse und Diskussionen

5.1 Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung der thermischen Zersetzung von DTBP

Die Aktivierungsenergie ist eine Energieschwelle, die überwunden werden muss damit die gewünschte Reaktion ablaufen kann. Sie entspricht maximal den beteiligten Bindungsenergien, z. B. ist die Aktivierungsenergie bei einer Dissoziationsreaktion etwa gleich der Bindungsenergie der betroffenen chemischen Bindung. Sie kann jedoch auch wesentlich kleiner sein, wenn simultan zur Bindungsbrechung auch neue Bindungen geknüpft werden [35].

Ist sie groß, so laufen die Reaktionen unter natürlichen Bedingungen nur langsam ab, manche auch praktisch gar nicht. Vor allem endotherme Reaktionen haben häufig eine hohe Aktivierungsenergie. Den Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie muss deshalb immer Energie zugeführt werden, um sie in Gang zu setzen.

Ist die Aktivierungsenergie klein, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit groß, da die Reaktion bei einem Aufeinandertreffen der beteiligten Teilchen fast von allein einsetzt. Dieser Zusammenhang wird durch die Arrhenius-Gleichung (Gl. (2.34)) beschrieben. Diese Arrhenius-Gleichung beschreibt quantitativ die Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k . Die Aktivierungsenergie wird meist in kJ/mol angegeben.

In dieser Arbeit wurden die Aktivierungsenergie und die Reaktionsordnung bei der thermischen Zersetzung von DTBP mit dem Gerät „Pyris Diamond DSC“ vom Hersteller Perkin Elmer gemessen (siehe Kapitel 3.2). Hierbei wurde zusätzlich auch die beim thermischen Zerfall freiwerdende Zersetzungsenergie von DTBP ermittelt.

Je nach der verwendeten Heizrate (0.2 K/min bis 10 K/min) lag die ermittelte Aktivierungsenergie beim thermischen Zerfall von DTBP im Bereich von 134 kJ/mol bis 136 kJ/mol. Daraus folgt eine berechnete Reaktionsordnung je nach Heizrate von 0.95 bis 1.00. Die hier nach dem DDK-Messverfahren bestimmte Aktivierungsenergie von DTBP ist etwa 10 % niedriger als die von J.F. Griffith [82] bestimmte Aktivierungsenergie

($\tilde{E}_a = 153 \text{ kJ/mol}$). Diese Abweichung ist vermutlich auf die unterschiedlichen verwendeten Messverfahren zurückzuführen. Die Reaktion folgt jedoch der 1. Ordnung.

Das Gerät „Pyris Diamond DSC“ bietet zusätzlich die Möglichkeit auch die Zersetzungsenergie von DTBP beim thermischen Zerfall zu ermitteln. Die durch die Untersuchungen ermittelte Zersetzungsenergie von DTBP liegt im Bereich von -189 kJ/mol bis -210 kJ/mol , womit sie etwa 20 % bis 40 % höher ist als die ermittelte Aktivierungsenergie.

Abb. 5.1 zeigt beispielhaft die ermittelte Zersetzungsenergie von DTBP bei einer Heizrate von 0.2 K/min . ΔH bedeutet hierbei die Zersetzungsenergie von DTBP.

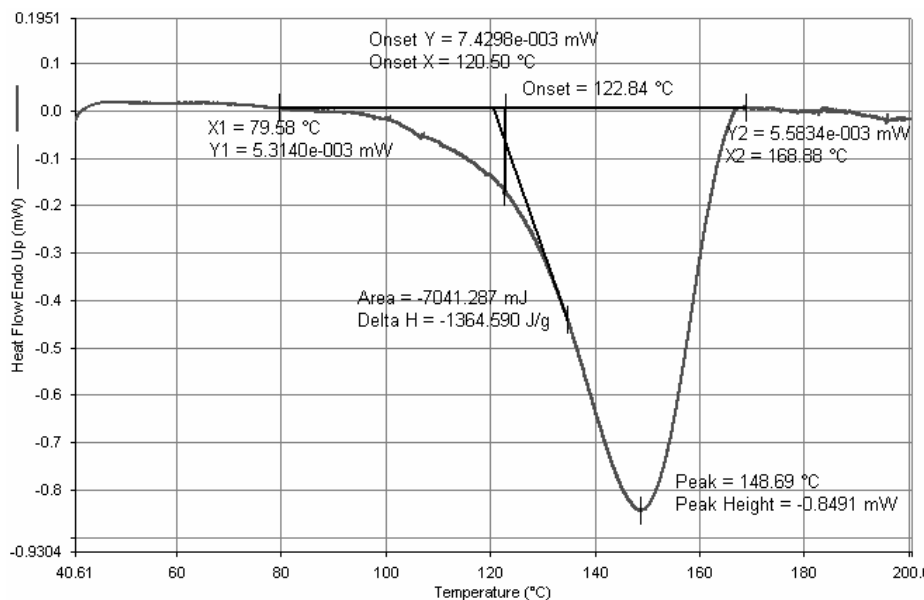


Abb. 5.1: Mittels DDK ermittelte Zersetzungsenergie von DTBP

Die bei dem thermischen Zerfall von DTBP entstehende Zersetzungsenergie spielt beim Abbrandverhalten von DTBP eine wichtige Rolle, da diese freiwerdende Energie einen Beitrag zur Erhöhung der Massenabbrandrate von DTBP liefert.

Im Falle der Kohlenwasserstoffe, z. B. bei Kerosin, dagegen wird Energie für das Aufspalten der Ketten (endotherme Reaktion) benötigt.

Diese unterschiedlichen Reaktionen bzw. die dafür benötigten oder sogar zusätzlich zur Verfügung stehenden Energien haben Einfluss auf das unterschiedliche Abbrandverhalten von z. B. DTBP und Kerosin. Darüber wird jedoch in Kapitel 5.4 ausführlich diskutiert.

5.2 Verbrennungsenthalpien von DTBP und Kerosin

Unter der Verbrennungsenthalpie oder dem Heizwert eines Brennstoffes versteht man die bei vollständiger Verbrennung freiwerdende Energie, bezogen auf die Brennstoffmasse oder Brennstoffmenge. Sie ist eine charakteristische Größe des Brennstoffes und ist somit unabhängig vom Verbrennungsprozess.

Der Unterschied zwischen der Verbrennungsenthalpie und dem Heizwert besteht darin, dass unterschiedliche Aggregatzustände für Wasser beim Referenzzustand angenommen werden.

Die Verbrennungsenthalpie ΔH_c wird unter der Annahme bestimmt, dass sämtliches Produktwasser bei Referenzbedingungen flüssig vorliegt. Somit enthält die Verbrennungsenthalpie die Verdampfungsenthalpie, die bei der Kondensation des Wassers frei wird.

Bei vielen technischen Anwendungen liegen die Abgastemperaturen so hoch, dass das Abgas nicht mit dem Wasser gesättigt ist und alles Wasser dampfförmig vorliegt. Für eine einfachere Berechnung dieser Fälle ist es günstig, einen hypothetischen Referenzzustand festzulegen, bei dem sämtliches Wasser gasförmig vorliegt und die Bildung der Enthalpiedifferenzen unter dieser Annahme durchzuführen.

In diesem Fall wird die spezifische Größe als „unterer Heizwert (H_u)“ definiert.

Verbrennungsenthalpie (ΔH_c) und unterer Heizwert (H_u) stehen über die Verdampfungsenthalpie des Produktwassers in folgender Beziehung:

$$\Delta H_c = H_u + \frac{\tilde{M}_{H_2O}}{\tilde{M}_B} \Delta H_{V,H_2O}. \quad (5.1)$$

In Tabelle 5.1 sind für einige flüssigen Brennstoffe die technisch relevanten Verbrennungsenthalpien (ΔH_c) und Heizwerte (H_u) angegeben.

Brennstoff	Verbrennungsenthalpie (ΔH_c) in kJ/kg	Unterer Heizwert (H_u) in kJ/kg
Biodiesel	– 40 000	– 37 000
Methanol	– 22 700	– 19 900
Ethanol	– 29 700	– 26 800
Isopropanol	– 33 600	– 30 700
Benzol	– 41 800	– 40 100
Heizöl	– 42 000 bis – 46 000	– 39 000 bis – 42 000
Diesel	– 46 000	– 43 000
Benzin	– 47 000	– 43 000
Paraffinöl	– 49 000	– 45 000

Tab. 5.1: Verbrennungsenthalpien (ΔH_c) und untere Heizwerte (H_u) einiger flüssigen Brennstoffe [84]

Der untere Heizwert bezieht sich auf eine Verbrennung, bei der nur gasförmige Verbrennungsprodukte entstehen. Er kann nicht direkt experimentell ermittelt werden. Zur Berechnung wird schließlich von der Verbrennungsenthalpie die Verdampfungsenthalpie des Wassers abgezogen.

Wie in Tab. 5.1 zu sehen, liegt daher der untere Heizwert üblicher Brennstoffe durchweg ca. 10 % unter der jeweiligen Verbrennungsenthalpie.

In dieser Arbeit wurden die Verbrennungsenthalpien von DTBP und Kerosin mittels eines Verbrennungskalorimeters bestimmt (siehe Kapitel 3.1.2).

Die nach DIN 51900-3 erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 5.2 aufgelistet. Die Versuche wurden jeweils 5 mal wiederholt und die Ergebnisse gemittelt.

Probenbezeichnung	Probenbeschaffenheit	Gemittelte Verbrennungsenthalpie ΔH_c in kJ/kg
DTBP	Farblos Flüssigkeit	– 36 000
Kerosin	Farblos Flüssigkeit	– 46 600

Tab. 5.2: Verbrennungsenthalpien (ΔH_c) von DTBP und Kerosin

Die ermittelten Werte für die Verbrennungsenthalpien von DTBP und Kerosin stimmen gut mit Literaturwerten überein, z. B. werden für DTBP ein Wert von – 36 511 kJ/kg [85] und für

5 Ergebnisse und Diskussionen

Kerosin Werte zwischen – 42 000 kJ/kg bis – 47 000 kJ/kg [84] gefunden. Bei Kerosin zeigt sich aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung kleinere Abweichung.

Die unteren Heizwerte von DTBP und Kerosin sind schließlich aus Gl. (5.1) und Tab. 5.2 zu berechnen.

Brennstoffe	Unterer Heizwert H_u in kJ/kg
DTBP	– 35 600
Kerosin	– 46 300

Tab. 5.3: Untere Heizwerte von DTBP und Kerosin

Der berechnete untere Heizwert von Kerosin liegt jedoch um etwa 10 % höher als in Tab. 5.1 angegeben. Diese Abweichung ist offensichtlich auf Unterschiede bei den Bestimmungsmethoden zurück zu führen.

Die Verbrennungsenthalpie beeinflusst das Abbrandverhalten, insbesondere die Massenabbrandrate [2,12]. Darauf wird in Kapitel 5.4 noch detailliert eingegangen.

5.3 Zersetzungsprodukte beim thermischen Zerfall von DTBP in der Gasphase

Die Erwärmung einer Flüssigkeit unterhalb des Siedepunktes führt zunächst nur zu einer Erhöhung der Temperatur der Flüssigkeit. Die zugeführte thermische Energie wird dabei in Bewegungsenergie der Teilchen umgewandelt und in die Zustandsänderung investiert. Ist der Siedepunkt erreicht, so werden bei weiterer Zufuhr von Wärme die chemisch-physikalischen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zunehmend geringer und die Teilchen treten schließlich in die Gasphase über. Die benötigte Energie um ein Mol eines Stoffes vollständig von der flüssigen in die Gasphase zu überführen, wird als Verdampfungsenthalpie (kJ/mol) bezeichnet.

Erst wenn alle Teilchen in der Gasphase sind, steigt die Temperatur des Systems wieder an. Gewöhnlich zersetzen sich flüssige organische Peroxide schon vor Erreichen des Siedepunktes. DTBP dagegen ist relativ stabil und zersetzt sich erst oberhalb des Siedepunktes, der bei 110 °C [49,85] liegt.

In dieser Arbeit wurden die bei der Zersetzung von DTBP in der Gasphase entstehenden Produkte mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie bestimmt. Wie in Kapitel 3.1.3 erwähnt, wurde die isolierte Rohrleitung zwischen dem Druckbehälter und dem FTIR-Gerät auf 200 °C erwärmt, um die vollständige Verdampfung/Zersetzung des DTBP zu ermöglichen.

In Abb. 5.2 ist das FTIR-Spektrum der Zersetzungsprodukte von DTBP dargestellt.

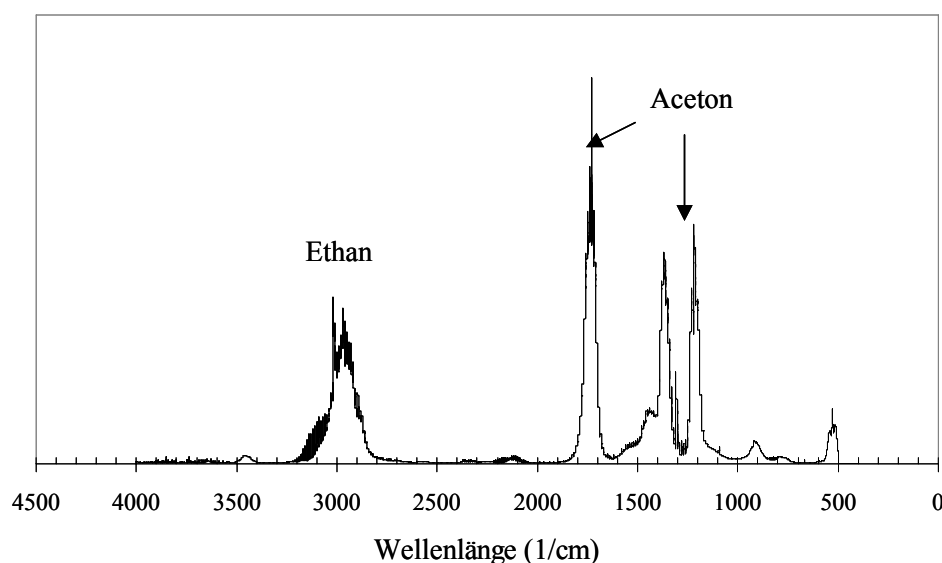


Abb. 5.2: FTIR-Spektrum der Zersetzungsprodukte von DTBP in der Gasphase

5 Ergebnisse und Diskussionen

Wie in Abb. 5.2 zu sehen, sind die Hauptzersetzungsprodukte von DTBP Aceton und Ethan. Andere geringfügig auftretende Produkte wurden hierbei nicht detektiert. In [86] werden auch andere Zersetzungsprodukte des DTBP z. B. bei einer Temperatur von 320 °C beschrieben (Tab. 5.4).

Zersetzungsprodukt von DTBP	%
Aceton	34
Ethan	23
Methyl Propylen Oxid	21
Wasser	8.9
2-butanone	7.1
Kohlenstoffdioxid	1.9
Propan	0.76
Methan	0.62
Methanol	0.08

Tab. 5.4: Zersetzungsprodukte von DTBP bei einer Temperatur von 320 °C [86]

Diese Zersetzungsprodukte, insbesondere Ethan und Aceton, bilden eine Grundlage für die Definition von Elementarreaktionen zur Beschreibung der bei der DTBP-Verbrennung ablaufenden Prozesse. Aufgrund deren Komplexität und der im verwendeten CFD-Programm (ANSYS CFX) nicht vorhandenen Datenbanken wurden diese Elementarreaktionen in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

5.4 Massenabbrandraten

Die Massenabbrandraten wurden unter Verwendung einer elektronischen Präzisionswaage (Versuche im Labor) bzw. zwei Kraftmessdosen (Feldversuche) ermittelt (siehe Kapitel 3.5.3).

Abb. 5.3 stellt die ermittelten Massenabbrandraten von DTBP und Kerosin in Abhängigkeit vom Pooldurchmesser dar. Es hat sich bei den Experimenten insbesondere mit kleineren Gefäßdurchmessern gezeigt, dass sich zunächst ein Gleichgewicht zwischen Wärmezufuhr und Abbrandrate einstellen muss, was unmittelbar nach Zündung und am Ende des Vorganges aus verschiedenen Gründen nicht gegeben war. Die in Abb. 5.3 aufgeführten Massenabbrandraten beziehen sich daher auf den Bereich von 20 % bis 80 % der gesamter Brenndauer bzw. der Gesamt-Brennstoffmasse in den jeweiligen Experimenten, bei dem eine relativ konstante Abbrandrate zu beobachten war.

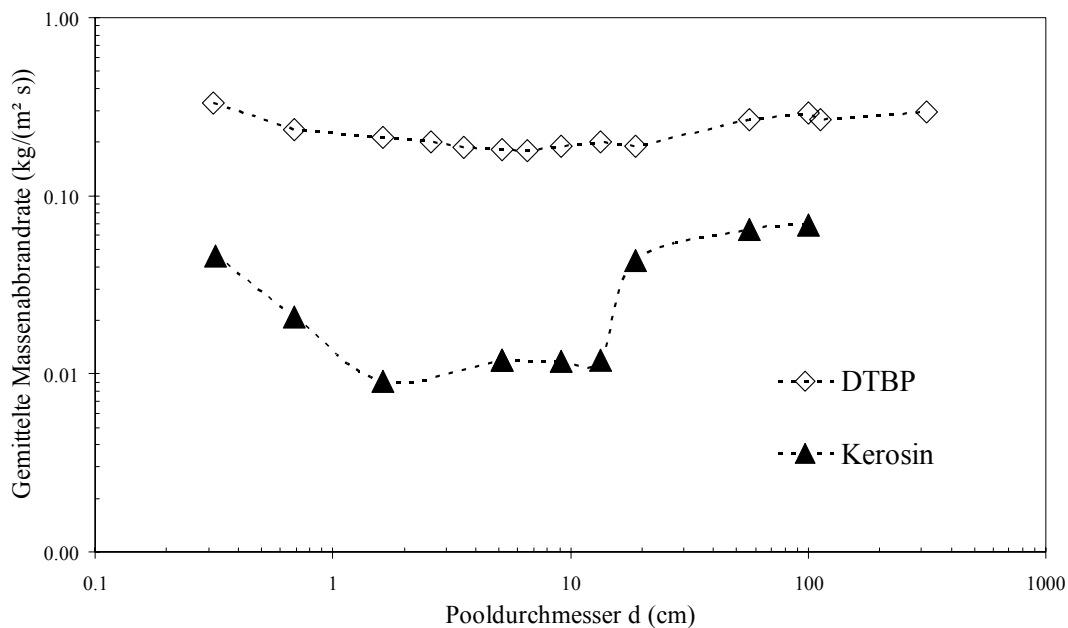


Abb. 5.3: Gemessene Massenabbrandraten von DTBP und Kerosin in Abhängigkeit vom Pooldurchmesser

Wie in Abb. 5.3 zu sehen, unterscheiden sich die Massenabbrandraten von DTBP nur geringfügig bei verschiedenen Pooldurchmessern. Im Gegensatz hierzu zeigen die von Kerosin den typischen Massenabbrandratenverlauf wie von Blinov und Khudiakov Untersuchungen [12].

Die Massenabbrandraten von DTBP sind je nach Durchmesser fünf bis zwanzig Mal größer als die von Kerosin.

5 Ergebnisse und Diskussionen

Bei DTBP wurde die Flamme ab einem Pooldurchmesser von 0.7 cm schon merklich turbulent. Die Massenabbrandrate wurde dabei im wesentlichen nur durch die Strahlung aus der Flamme bestimmt. Daher sind die Massenabbrandraten von DTBP unabhängig vom Durchmesser fast konstant geblieben [20]. Beim Kerosin war erst ab ca. 10 cm Gefäßdurchmesser zunehmend Flammenturbulenz zu beobachten.

In Abb. 5.4 sind beispielhaft DTBP- und Kerosin-Flammen in Laborversuchen dargestellt. Es ist hier deutlich zu sehen, dass die DTBP-Flamme im Vergleich zu der des Kerosins turbulent bei gleichem Durchmesser ist. Die Länge der DTBP-Flamme ist auch deutlich größer als die des Kerosins (siehe auch Kapitel 5.8).

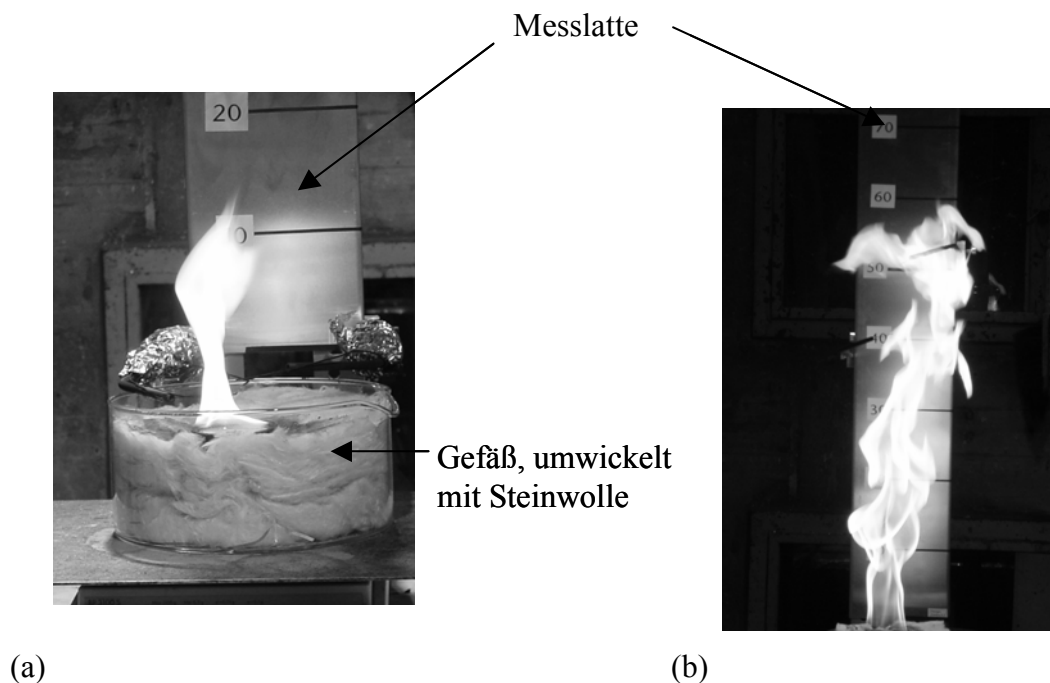


Abb. 5.4: DTBP- und Kerosin-Flamme bei dem Gefäßdurchmesser von 5 cm: (a) Kerosin; (b) DTBP

Bei den Versuchen im Labormaßstab wurden Gefäße aus Glas und Stahl verwendet, um das möglicherweise unterschiedliche Abbrandverhalten vergleichen zu können. Die Abbrandraten bei der Verwendung der Glasgefäße waren etwa um 10 % bis 40 % niedriger als bei den Versuchen mit Stahlgefäßen, jedoch wurde die Differenz mit zunehmendem Durchmesser (ab ca. 10 cm) vernachlässigbar klein.

Bei den auf dem Versuchsgelände durchgeführten Experimenten wurden unterschiedliche Geometrien der Stahlbrandwannen, quadratisch und rund, eingesetzt. Die dabei ermittelten

Massenabbrandraten unterschieden sich unwesentlich, was mit der Aussage in der Literatur übereinstimmt [29].

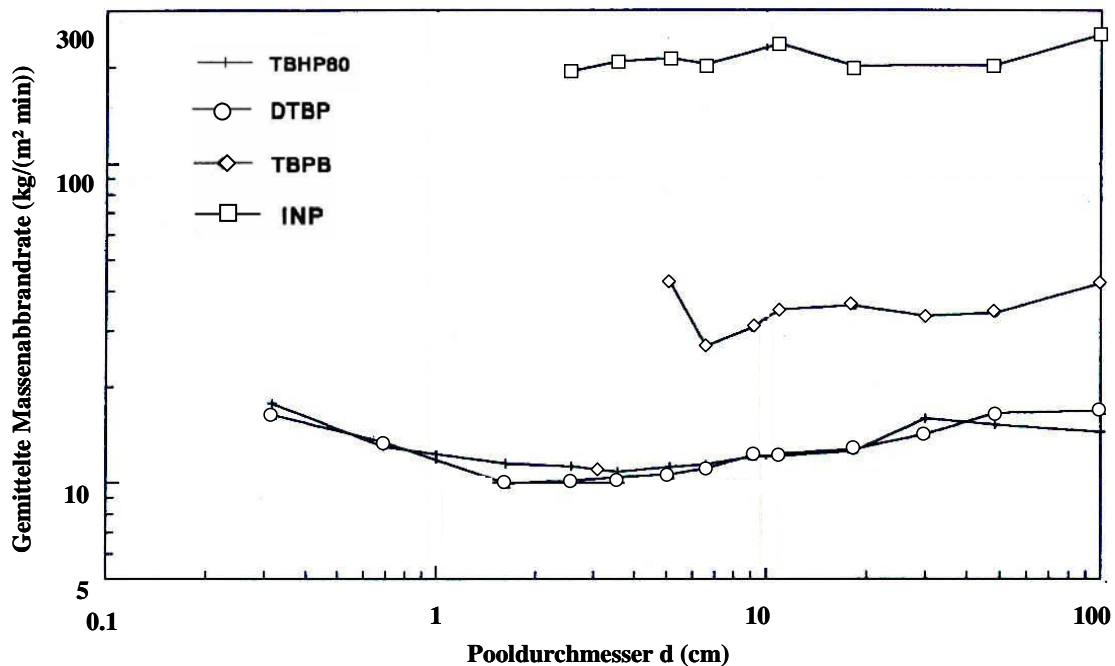


Abb. 5.5: Gemessene Massenabbrandraten verschiedener organischer Peroxide in Abhängigkeit vom Durchmesser [21]

Abb. 5.5 stellt Ergebnisse früherer Untersuchungen der BAM hinsichtlich der Abhängigkeit der Massenabbrandraten verschiedener organischer Peroxide vom Gefäßdurchmesser dar, wobei die Durchmesser von 0.3 cm bis 100 cm reichten [21]. Hierbei wurde als Einheit für die Massenabbrandrate $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ min})$ verwendet.

Obwohl sich die Massenabbrandraten verschiedener organischer Peroxide unterscheiden, sind sie jeweils nahezu unabhängig vom Gefäßdurchmesser. Verglichen mit Kohlenwasserstoffen (z. B. Kerosin) erreichen flüssige organische Peroxide aber wesentlich höhere Abbrandraten.

In Tab. 5.5 sind die Massenabbrandraten verschiedener flüssiger Brennstoffe aufgelistet [20]. Die aufgelisteten Massenabbrandraten sind typisch für Pooldurchmesser von 3 m bis 40 m. Die von der BAM ermittelten Werte für Kerosin und DTBP wurden bei einem Durchmesser von 1 m ermittelt.

^a gemessen von der BAM							
Brennstoff	JP-5	LNG	LPG	Benzin	Kerosin	Kerosin ^a	DTBP ^a
Massenabbrandrate kg/(m ² s)	0.054	0.078	0.099	0.085	0.039	0.068	0.300

Tab. 5.5: Massenabbrandrate von flüssigen Brennstoffen [20]

Wie in Tab. 5.5 zu sehen, ist die Massenabbrandrate von DTBP im Vergleich zu anderen flüssiger Brennstoffen bis um den Faktor 10 größer. Die von der BAM ermittelte Massenabbrandrate von Kerosin bei $d = 1$ m ist um den Faktor zwei größer als in der Literatur beschrieben [20]. In der Literatur [20] ist kein Durchmesser angegeben.

Die hohe Massenabbrandrate von DTBP kann wie folgt erklärt werden:

- Der Zerfall von DTBP verläuft über Radikale und ist exotherme Reaktion. Die durch den Zerfall entstehende Wärme (siehe Kapitel 5.1) beschleunigt sowohl die Verdampfung des Peroxids als auch die weitere Zerfallsreaktion und schließlich auch die Massenabbrandrate.

Bei der Verbrennung von langkettigen Kohlenwasserstoffen, z. B. von Kerosin, steht eine solche durch den Zerfall entstehende Wärme nicht zur Verfügung.

- Im allgemeinen ist die Massenabbrandrate proportional zur Verbrennungsenthalpie und umgekehrt proportional zur Verdampfungsenthalpie (Gl. (2.5)). Zusätzlich ist die Massenabbrandrate umgekehrt proportional zur Siedetemperatur (Gl. (2.2)).

Die Verbrennungsenthalpie von DTBP unterscheidet sich nicht sehr von der des

Kerosins: $\Delta H_{c,DTBP} = 36000 \text{ kJ / kg}$ und $\Delta H_{c,Kerosin} = 46600 \text{ kJ / kg}$.

Die Verdampfungsenthalpie und die Siedetemperatur des DTBP unterscheiden sich dagegen sehr von den des Kerosins: $\Delta H_{V,DTBP} = 212 \text{ kJ / kg}$ und

$\Delta H_{V,Kerosin} = 436 \text{ kJ / kg}$; $T_{b,DTBP} = 110^\circ\text{C}$ und $T_{b,Kerosin} = 180^\circ\text{C}$ bis 260°C je nach molekularer Zusammensetzung) [82,85].

Ausgehend von der Verbrennungsenthalpie und der Verdampfungsenthalpie ergibt sich nach Gl. (2.5) eine Massenabbrandrate für DTBP von ca. $0.17 \text{ kg/(m}^2 \text{ s)}$. Experimentell wurde eine Massenabbrandrate von durchschnittlich $0.30 \text{ kg/(m}^2 \text{ s)}$ ermittelt.

Diese Betrachtung bzw. Gl. (2.5) gilt für turbulente Flammen bzw. Pooldurchmesser $d > 1$ m. Die experimentell ermittelte Massenabbrandrate von DTBP ist ca. doppelt so groß wie die berechnete. Demnach kann der in Gl. (2.5) gewählte Ansatz für brennbare Flüssigkeiten nicht für DTBP gelten, da hierbei z. B. der Einfluss der Zersetzungsenergie unberücksichtigt bleibt. Für Kerosin ergibt sich eine theoretische Massenabbrandrate von $0.09 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$, die gut mit dem experimentell ermittelten Wert von $0.07 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$ übereinstimmt.

Die durch Experimente ermittelten Massenabbrandraten von DTBP wurden für die CFD Simulationen verwendet. Programmbedingt musste anstatt der Massenabbrandrate die daraus berechenbare sogenannte „Mass flow rate“ eingegeben werden (0.28 kg/s für $d = 1.12 \text{ m}$ und 2.70 kg/s für $d = 3.15 \text{ m}$, siehe Kapitel 4.4.3).

5.5 Flammentemperaturen

Die Flammentemperaturen wurden sowohl experimentell als auch über CFD-Simulationen ermittelt.

Bei den Laborversuchen bis zu einem Gefäßdurchmesser von 18 cm wurden die Flammentemperaturen unter Verwendung von Thermoelementen gemessen. Bei den Versuchen im Freigelände (ab 0.5 m Gefäßdurchmesser) kamen sowohl ein IR-Thermographie-System als auch ein IR-Handpyrometer zum Einsatz (siehe Kapitel 3.5.4). Die Thermoelemente messen die Flammentemperaturen nur punktwise. Bei dem IR-Thermographie-System wird die gesamte Temperaturverteilung auf der Flammenoberfläche ermittelt.

Das Handpyrometer misst die Flammentemperatur je nach Abstand in einem Bereich der Flammenoberfläche.

Um die Abweichung bei den drei Messverfahren zu minimieren, wurden in Abb. 5.6 die in den Experimenten ermittelten maximalen Flammentemperaturen von DTBP und Kerosin in Abhängigkeit vom Pooldurchmesser dargestellt.

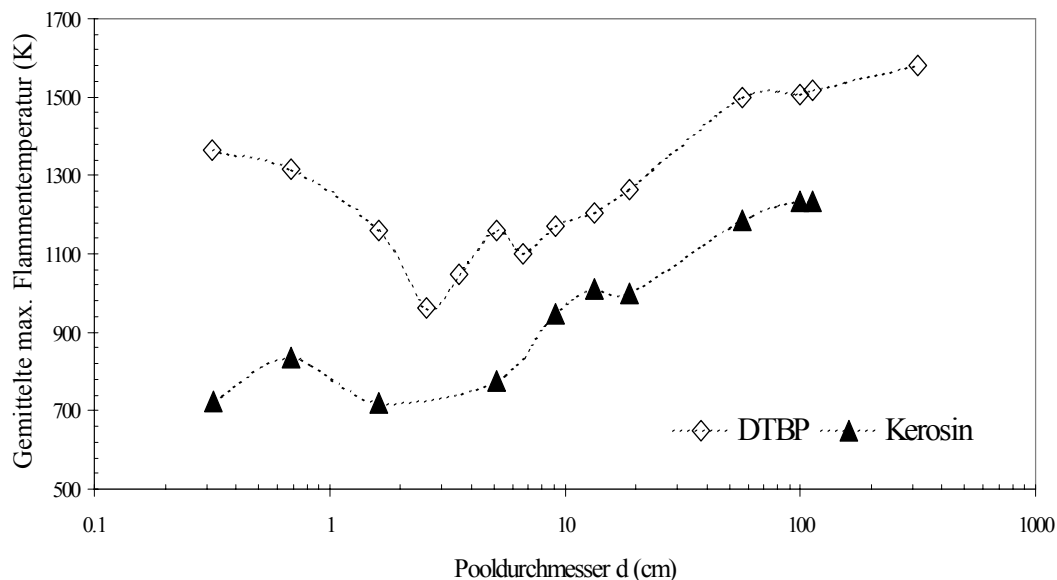


Abb. 5.6: Gemessene maximale Flammentemperaturen $T_{max}(d)$ von DTBP und Kerosin

Wie in Kapitel 5.4 bereits behandelt, sind die Massenabbrandraten von DTBP wesentlich höher als die von Kerosin. Die höheren Massenabbrandraten führen auch zu höheren Flammentemperaturen. Wie in Abb. 5.6 zu sehen, sind die gemessenen Temperaturen der

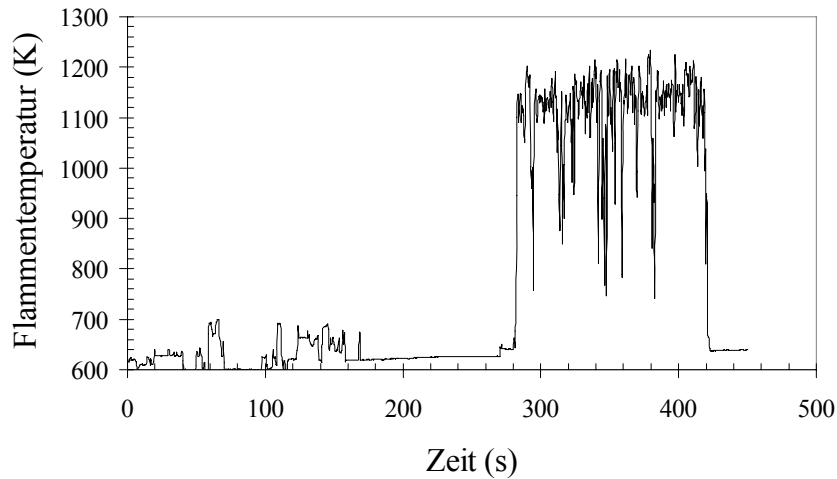
DTBP-Flammen im gesamten untersuchten Bereich ca. 300 K bis 600 K höher als die der Kerosin-Flammen. Die gemessenen Flammentemperaturverläufe sowohl beim DTBP als auch beim Kerosin zeigen bis zu $d = 1$ m keine klare Abhängigkeit vom Durchmesser.

Wie bereits erwähnt, wurden die Flammentemperaturen ab einem Durchmesser von 0.5 m mit dem IR-Thermographie-System und dem IR-Handpyrometer gemessen.

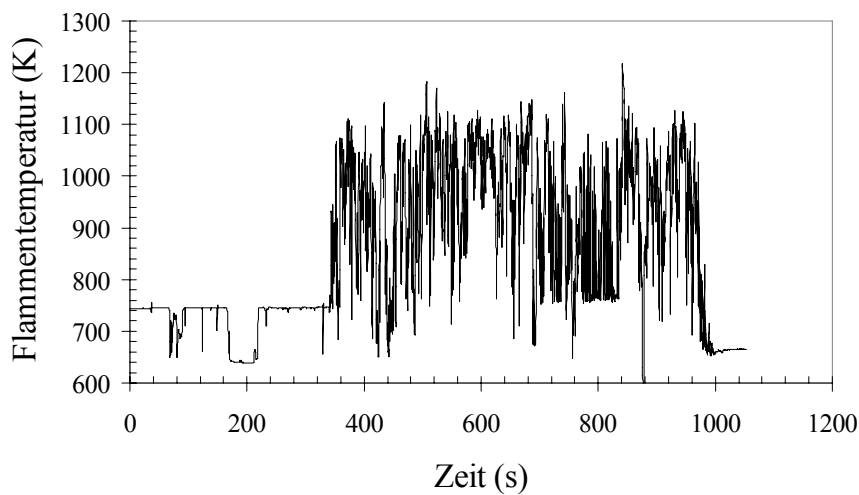
Grundsätzlich messen die beiden Messgeräte die von der Flamme an dem Gerät angekommene Bestrahlungsstärke. Die gemessene Bestrahlungsstärke wird geräteintern in Temperaturen umgerechnet.

Hierbei beeinflusst die Rußbildung auf die Messung der Flammentemperaturen, da die Rußbildung die Abstrahlung der Wärme in die Umgebung bzw. an das Messgerät blockiert. Während der Verbrennung von DTBP bildete sich zumindest bis $d = 1$ m kaum Ruß, dagegen war beim Kerosin unabhängig vom Durchmesser sehr starke Rußbildung zu beobachten.

Abb. 5.7 zeigt beispielhaft die mit dem IR-Handpyrometer ermittelten Flammentemperaturen von DTBP und Kerosin bei dem Durchmesser von 1 m. Die Brenndauer des Kerosins war in allen Versuchen mehr als doppelt so lang wie beim DTBP bei jeweils gleicher Brennstoffmenge. Das Gerät registriert Temperaturen erst ab 600 °C, weshalb in den Abbildungen bis ca. 300 s keine Messwerte aufgeführt sein können. Die mit dem IR-Handpyrometer ermittelten Flammentemperaturen liegen bei allen Versuchen um 100 K bis 200 K niedriger als die vom IR-Thermographie-System registrierten.



(a)



(b)

Abb.5.7: Mit dem IR-Handpyrometer gemessene Flammentemperaturen $T_F(t)$ bei 1 m Durchmesser; (a) DTBP; (b) Kerosin

Die im IR-Thermographie-System, ThermoCAMTM Researcher, registrierten Flammentemperaturen wurden nach folgender Methode ausgewertet: Es wurden die in jedem Zeitschritt aufgenommenen Daten bzw. Temperaturenverteilungen der Flammenoberfläche mit Hilfe eines Computerprogramms in Histogrammen dargestellt.

Für die gemittelte Flammentemperatur wurde die gesamte Fläche des Histogramms integriert, für die maximale Flammentemperatur dagegen nur der Bereich des Histogramms mit der höchsten Temperaturverteilung in axialer Richtung.

Abb. 5.8 stellt die beschriebene Auswertungsmethode schematisch dar.

Die Temperatur der Flamme ändert sich in Abhängigkeit von der Zeit, dem Ort und vom Windeinfluss ständig. Abb. 5.9 zeigt solche Schwankung der Flammentemperatur innerhalb von drei Sekunden.

In Tab. 5.6 sind die mit dem IR-Thermographie-System und dem IR-Handpyrometer gemessenen mittleren Flammentemperaturen ab 0.5 m Durchmesser aufgelistet. Die mittleren Flammentemperaturen von DTBP sind etwa 250 K höher als die von Kerosin, wobei die Differenz zwischen maximaler und mittlerer Temperatur beim DTBP bei ca. 150 K und beim Kerosin zwischen 50 K und 100 K liegt.

Bezeichnung	Pooldurchmesser [m]	Gemessene mittlere Flammentemperatur von DTBP [K]	Gemessene mittlere Flammentemperatur von Kerosin [K]
F1	0.50	1320	1050
F2	0.56	1350	1050
F3	1.00	1380	1100
F4	1.12	1370	1100
F5	3.15	1430	-

Tab. 5.6: Mit dem IR-Thermographie-System und dem IR-Handpyrometer gemessene mittlere Flammentemperaturen von DTBP und Kerosin

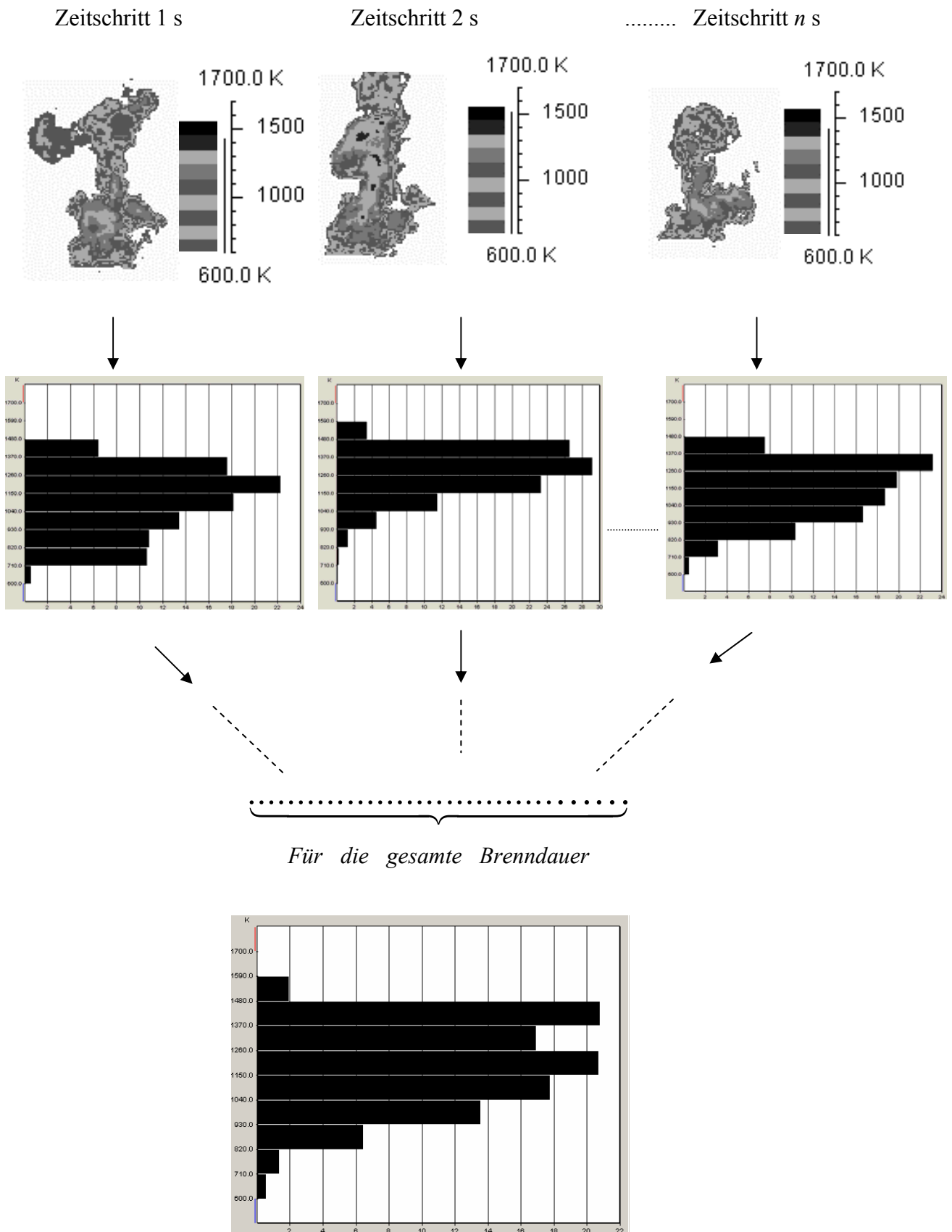


Abb. 5.8: Methode der Ermittlung der Flammentemperatur mit dem IR-Thermographie-System für die gesamte Brenndauer

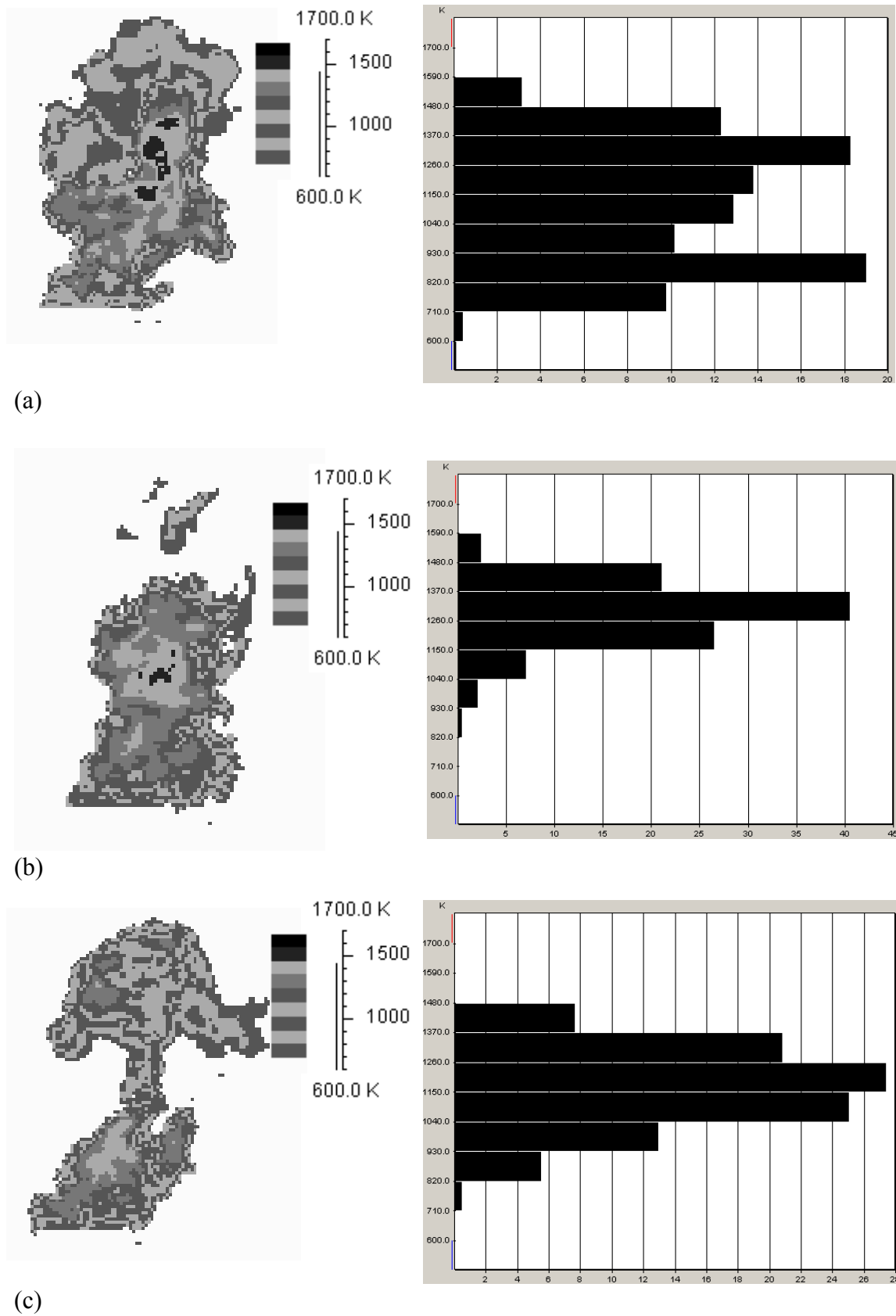


Abb. 5.9: Mit dem IR-Thermographie-System gemessene Flammentemperaturverteilung von DTBP bei $d = 1$ m; (a) Abbrandzeit 6 s; (b) Abbrandzeit 7 s; (c) Abbrandzeit 8 s

5 Ergebnisse und Diskussionen

Tab. 5.7 stellt experimentell bestimmte Flammentemperaturen von verschiedenen flüssigen Brennstoffen dar [20]. Hierbei ist zu beachten, dass es sich um Flammenoberflächentemperaturen handelt.

Die gemessenen Flammentemperaturen von DTBP bei $1.00 \text{ m} \leq d \leq 3.15 \text{ m}$ stimmen mit denen von LNG bei Durchmessern von 8.5 m bis 15 m gut überein.

^a gemessen von der BAM

Brennstoff	Pooldurchmesser [m]	Flammenoberflächentemperatur [K]	Bemerkung
LNG	8.50 bis 15.00	1500	Gemessen mit Radiometern bei kleinem Öffnungswinkel
Benzin	1.00 bis 10.00	1240	Die Temperatur bei großen Durchmessern niedriger als die bei kleinen Durchmessern
JP-4	5.80	1200	Flammenoberfläche mit Ruß bedeckt
Kerosin	30.00 bis 80.00	1600	Gemessen mit Radiometern bei großem Öffnungswinkel
DTBP ^a	1.00 bis 3.15	1480 bis 1580	Max. Temperatur, gemessen mit dem IR-Thermographie -System
Kerosin ^a	1.00	1240	Max. Temperatur, gemessen mit dem IR-Thermographie -System

Tab. 5.7: Gemessene Flammentemperaturen von verschiedenen flüssigen Brennstoffen [20]

In den CFD-Simulationen wurden DTBP-Poolbrände bei $d = 1.12$ m und $d = 3.15$ m berechnet. Die optimalen Konvergenzen ($\text{Residual} < 10^{-5}$) bzw. Ergebnisse ergaben sich für die in Tab. 4.3 aufgelisteten Bezeichnungsnummern „07“ und „11“ bei dem Zeitschritt 10^{-5} s. Folglich beziehen sich die in dieser Arbeit dargestellten Simulationsergebnisse (in Kapitel 5) auf die Bezeichnungsnummern „07“ und „11“.

Abb. 5.10 stellt die in den CFD Simulationen berechnete Flammentemperaturverteilung für DTBP ($d = 1.12$ m) zu verschiedenen Zeiten dar. Die Temperaturverteilung ist bei der gleichen Simulationszeit je nach dem verwendeten Turbulenzmodell (Tab. 4.3) unterschiedlich, jedoch ist die maximale Temperatur für alle Turbulenzmodelle vergleichbar. Die in den CFD Simulationen berechneten maximalen Temperaturen der DTBP-Flammen bei den Durchmessern 1.12 m und 3.15 m ergaben sich zu 1410 K bzw. 1520 K, was gut mit den experimentell gemessenen Temperaturen 1500 K ($d = 1.12$ m) und 1580 K ($d = 3.15$ m) übereinstimmen.

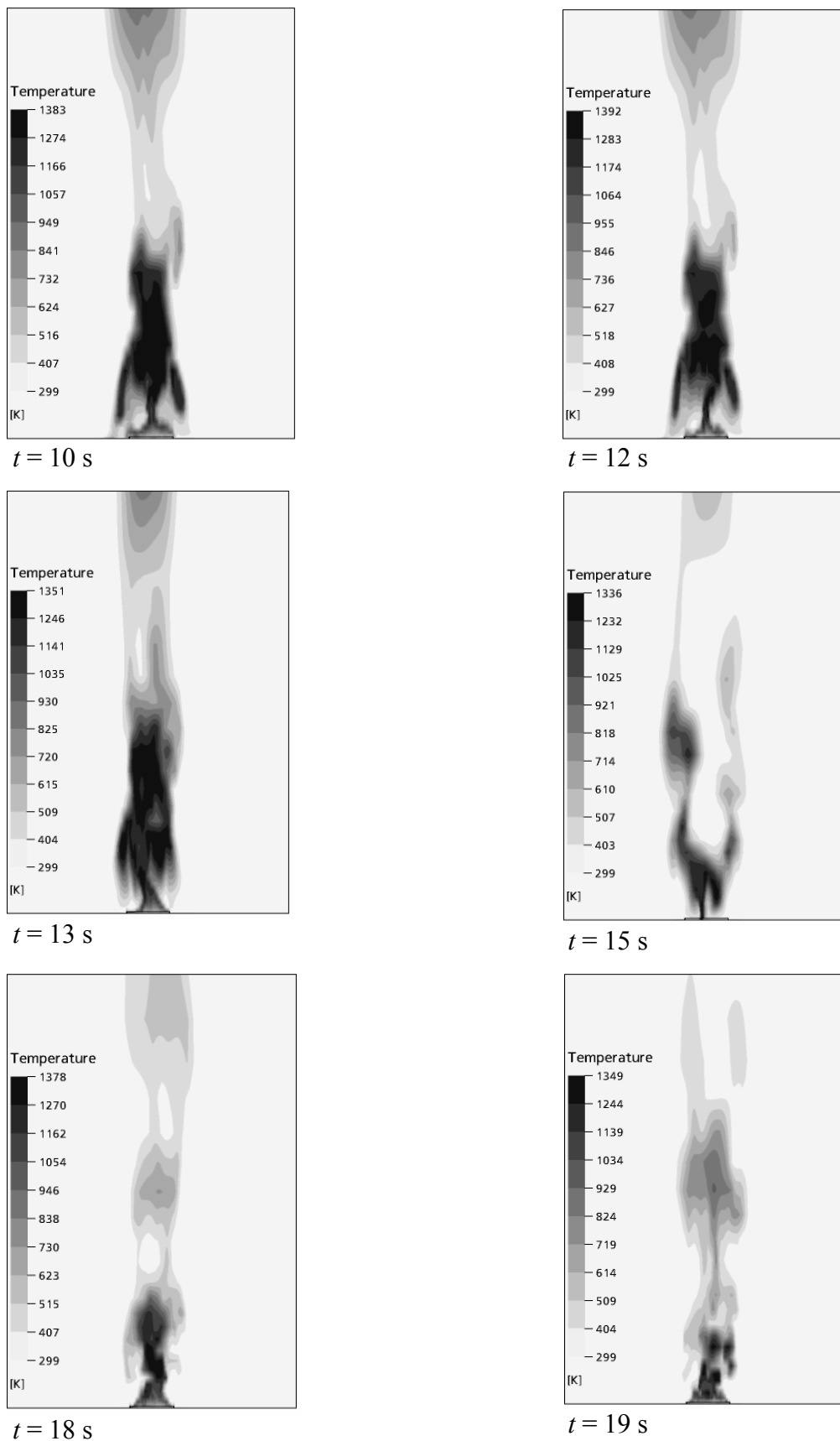


Abb. 5.10 In den CFD Simulationen berechnete Flammentemperaturprofile des DTBP-Poolfeuers ($d = 1.12\text{ m}$) zu verschiedenen Zeiten

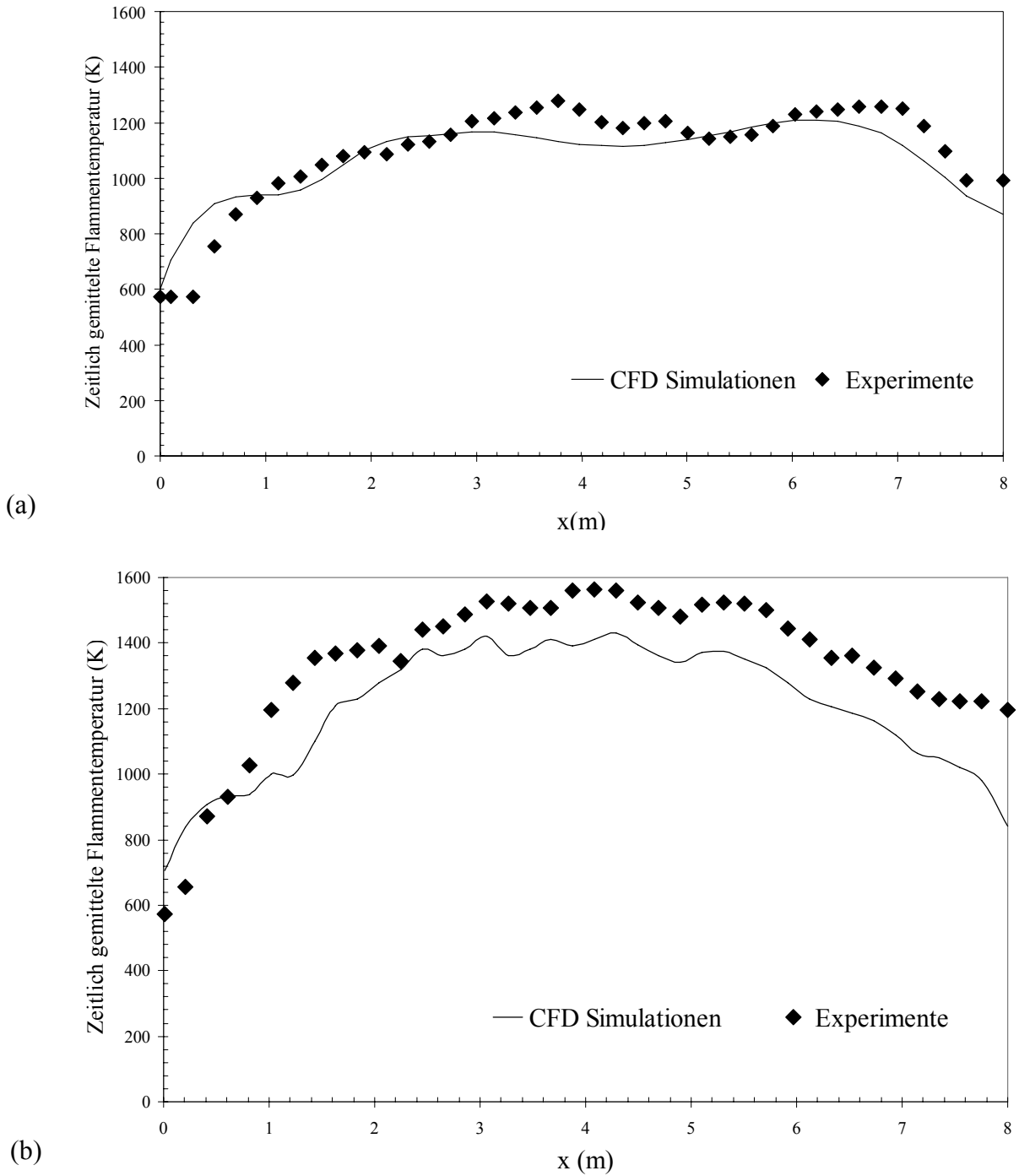


Abb. 5.11: Zeitlich gemittelte axiale Flammentemperaturprofile von DTBP; (a) $d = 1.12\text{ m}$;
(b) $d = 3.15\text{ m}$

In Abb. 5.11 sind zeitlich gemittelte axiale Flammentemperaturen von DTBP ($d = 1.12\text{ m}$ und $d = 3.15\text{ m}$) dargestellt, die mit den CFD Simulationen und mit dem IR-Thermographie-System experimentell erhalten worden sind.

Bei den CFD Simulationen wurde die Verbrennung von DTBP ohne Verdampfungsphase unter Nutzung des Verbrennungsmodells (EDS) in der Gasphase gestartet, so dass der Temperaturverlauf zum Anfang der Verbrennungszeit nicht mit dem experimentellen Verlauf übereinstimmt. Jedoch sind die in den CFD Simulationen berechneten Flammentemperaturenverläufe mit den experimentellen Daten in einer relativ guten Übereinstimmung.

5.6 Surface Emissive Power

Auf Basis experimenteller Daten wurde die SEP von DTBP-Flamme wie folgt bestimmt: Die in dem IR-Thermographie-System pixelweise ausgelesenen

Flammenoberflächentemperaturen wurden nach Gl. (2.26) in SEP umgerechnet. Die Auswahl des Emissionsgrades für die Umrechnung erfolgte nach Tab. 3.3.

Bei der Kerosinverbrennung bildete sich starker Ruß, was die Wärmeabstrahlung und damit auch die Oberflächentemperatur der Flamme wesentlich beeinflusste. Daher wurde auf die Ermittlung der SEP auf Basis experimentell bestimmter Flammentemperaturen für Kerosin verzichtet.

Die ermittelte mittlere SEP für die gesamte Brenndauer war 130 kW/m^2 und 250 kW/m^2 für 1.12 m und 3.15 m Durchmesser (DTBP).

Wie in Abb. 5.12 zu sehen, fluktuiert die SEP zu verschiedener Zeit in axialer Richtung stark.

Die für die gesamte Brenndauer ermittelte maximale SEP war 180 kW/m^2 bzw.

330 kW/m^2 für 1.12 m bzw. 3.15 m Durchmesser (DTBP).

In Tab. 5.8 sind die SEP von verschiedenen Brennstoffen aufgeführt.

Die SEP von DTBP-Flammen ist im Vergleich zu anderen Brennstoffen wesentlich höher, obwohl der Pooldurchmesser deutlich kleiner ist.

Die ungewöhnlich hohe SEP beim DTBP erklärt sich mit der hohen Massenabbrandrate bzw. den hohen Flammentemperaturen bei geringer Rußbildung.

^a gemessen von der BAM

Brennstoff	Pooldurchmesser [m]	SEP [kW/m^2]	Bemerkung
LNG	8.50 bis 15.00	210 bis 280	Gemessen mit Radiometern bei kleinem Öffnungswinkel
Benzin	1.00 bis 10.00	60 bis 130 (max)	-
Kerosin	30.00 bis 80.00	10 bis 25 (durchschnittlich)	Gemessen mit Radiometern bei großem Öffnungswinkel
DTBP ^a	1.00 bis 3.15	180 bis 330 (max)	Gemessen mit dem IR-Thermographie-System
JP-5	30.00	30	-

Tab. 5.8: Gemessene SEP von verschiedenen flüssigen Brennstoffen [20]

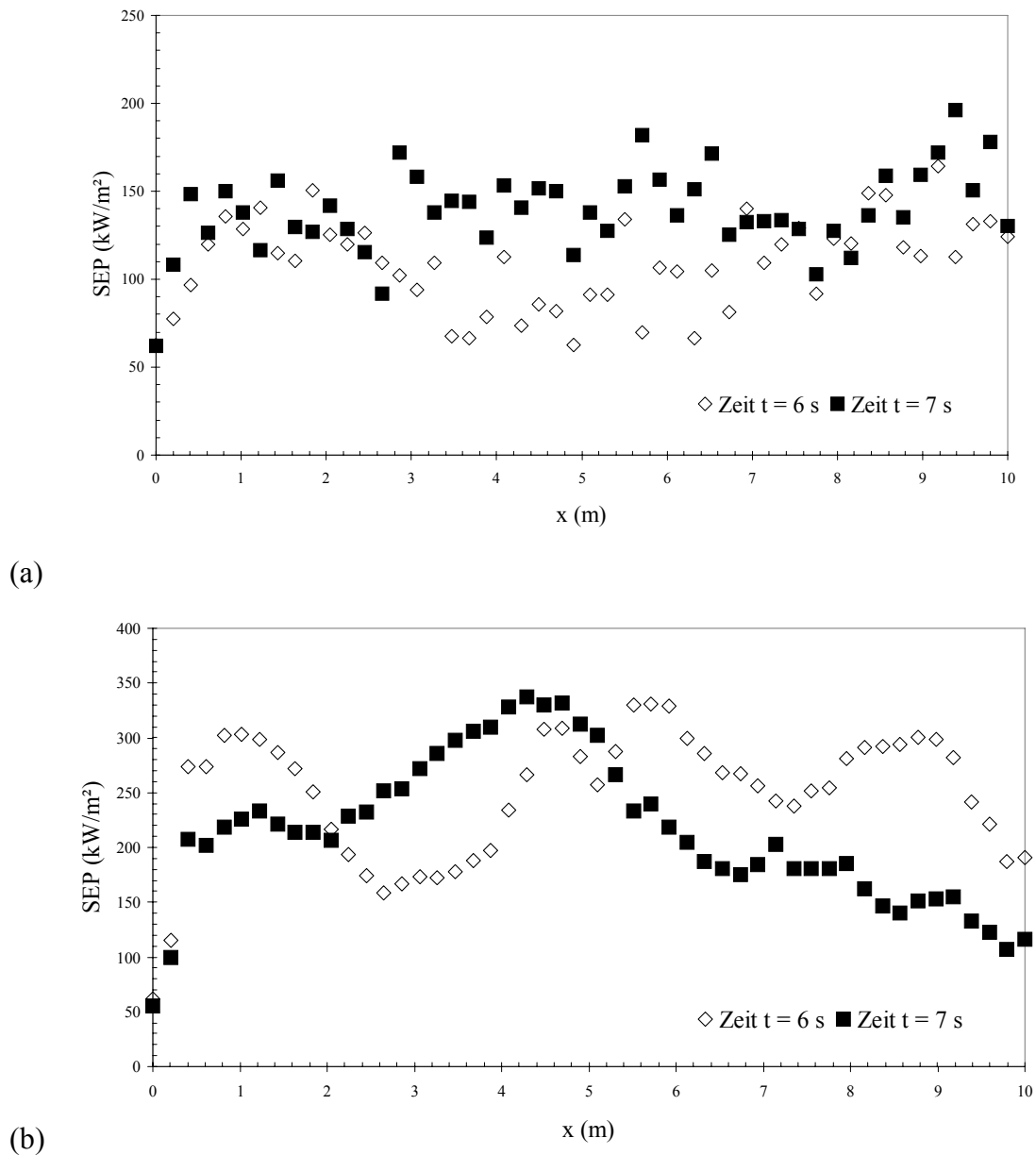


Abb. 5.12: Mit dem IR-Thermographie-System gemessene SEP (DTBP) bei einer Brenndauer von 6 s bzw. 7 s; (a) $d = 1.12$ m; (b) $d = 3.15$ m

Die in den CFD Simulationen berechneten SEP bei $t=6$ s und $t=7$ s sind in Abb. 5.13 dargestellt.

Die in den CFD Simulationen berechneten SEP bei 3.15 m Durchmesser sind wesentlich niedriger als die experimentell ermittelten (Abb. 5.12), während die bei 1.12 m Durchmesser besser mit den Experimenten übereinstimmen.

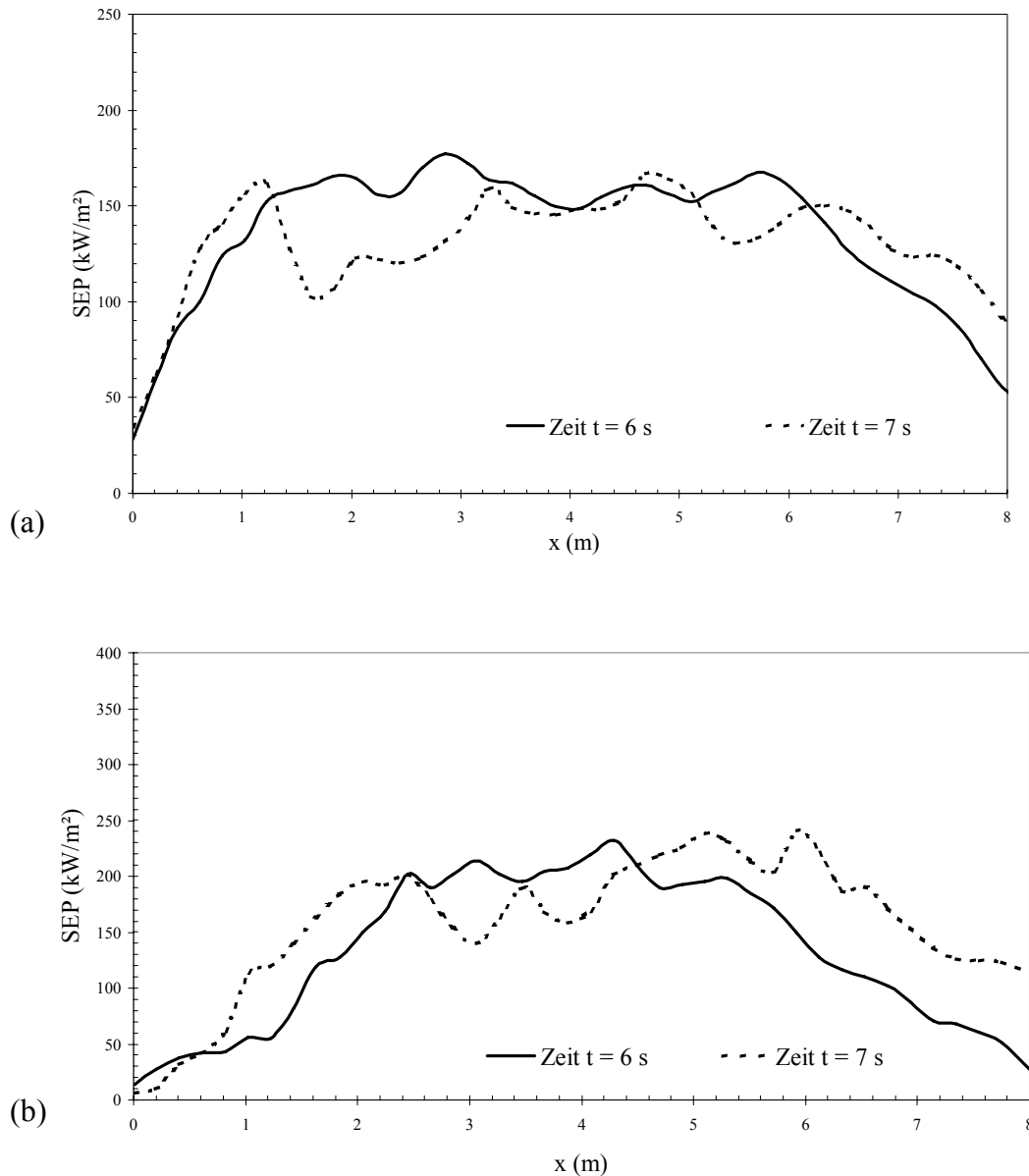


Abb. 5.13: In den CFD Simulationen berechnete axiale SEP von DTBP; (a) $d = 1.12$ m; (b) $d = 3.15$ m

Die in den CFD Simulationen berechnete mittlere SEP von DTBP für die gesamte Brenndauer war 110 kW/m² und 180 kW/m² für 1.12 m und 3.15 m Durchmesser.

Die mittleren SEP für DTBP (sowohl von Experimenten als auch von den CFD Simulationen) sind in Abb. 5.14 zusammen mit den Werten für andere flüssige Brennstoffe [39] dargestellt. Es ist hierbei deutlich zu sehen, dass bei den selben Pooldurchmessern die mittlere SEP von DTBP z. T. wesentlich höher ist als die von anderen Brennstoffen.

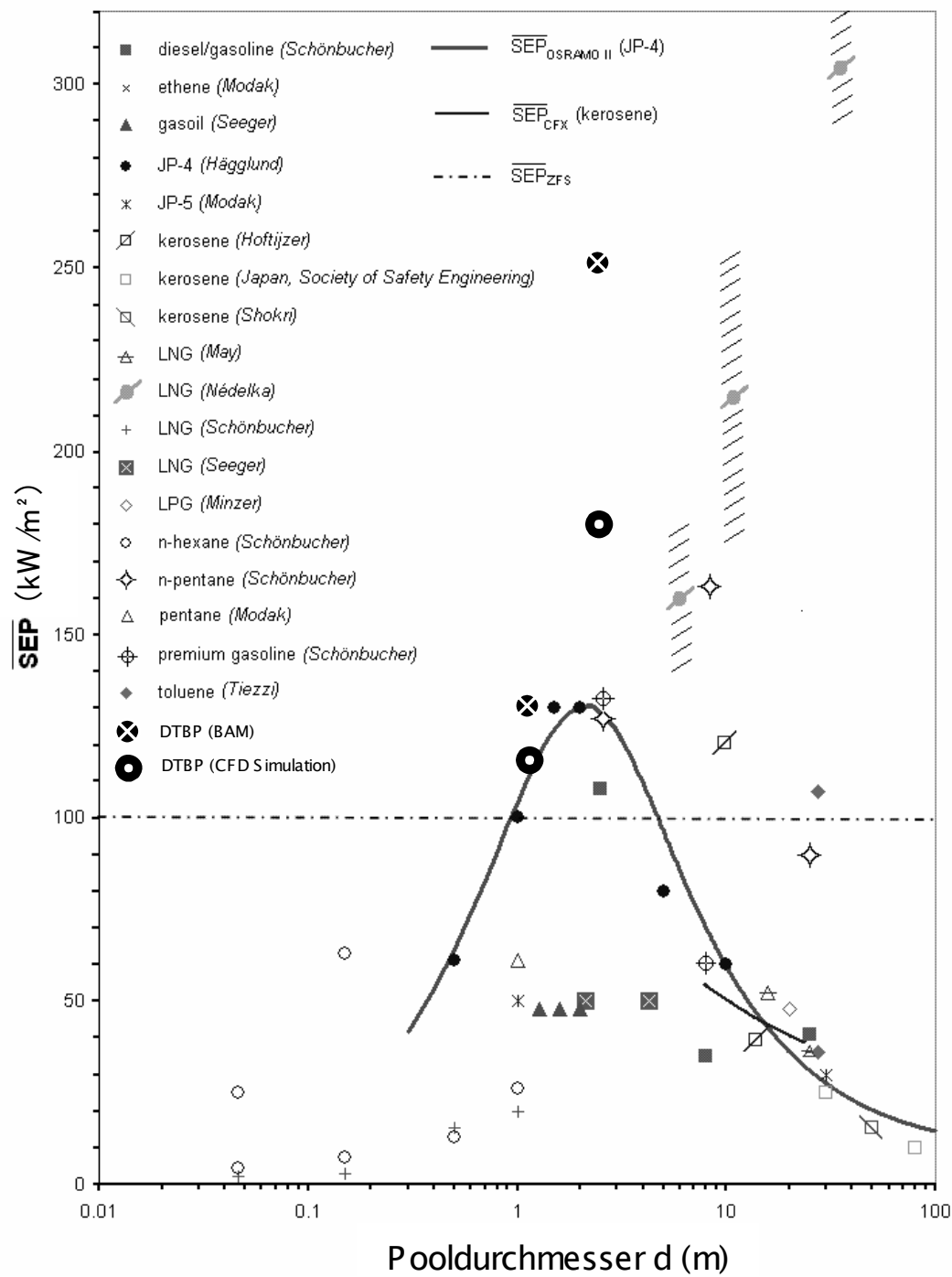


Abb. 5.14: Mittlere SEP verschiedener flüssige Brennstoffe [39]

5.7 Bestrahlungsstärken

Für die Bestrahlungsstärkemessungen wurden bei den experimentellen Untersuchungen Ellipsoidal-Radiometer und IR-Sensoren eingesetzt.

In der Nähe der Flamme wurden Ellipsoidal-Radiometer, fern von der Flamme IR-Sensoren aufgestellt (siehe Kapitel 3.5.6).

In Abb. 5.15 sind die mit den Ellipsoidal-Radiometern und den IR-Sensoren gemessenen mittleren Bestrahlungsstärken \bar{E} von DTBP- und Kerosin-Flammen in Abhängigkeit vom Abstand von der Flamme Δy dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass die Werte für DTBP bei $0.5 \text{ m} < \Delta y < 9 \text{ m}$ die gemittelten Maximalwerte sind.

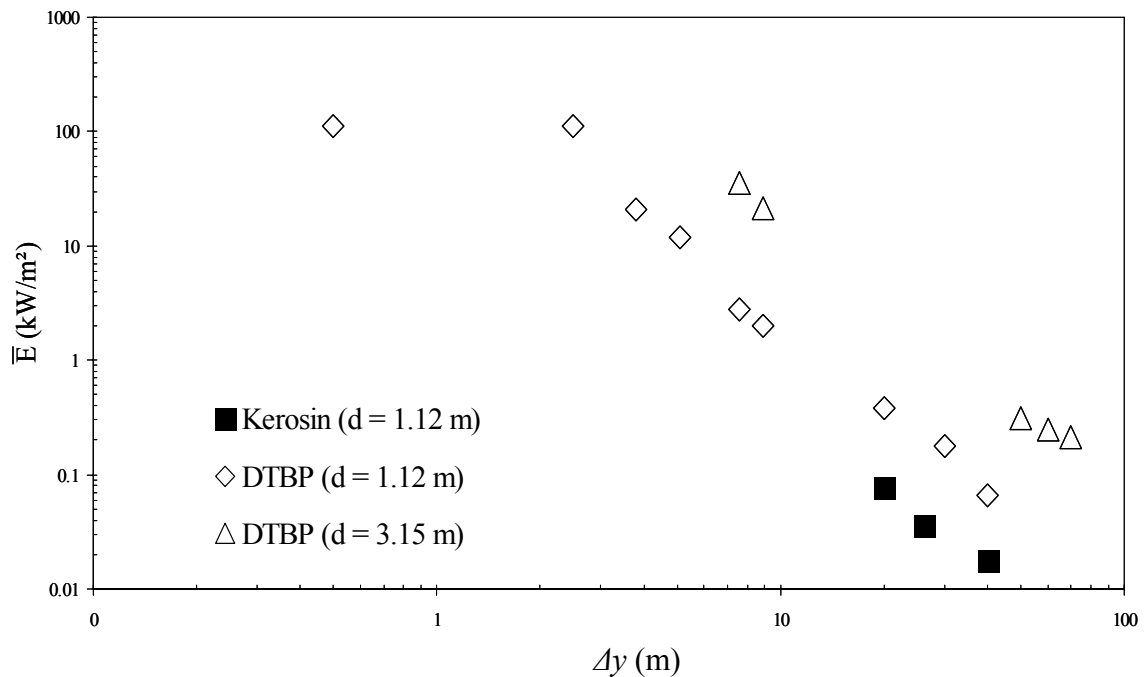


Abb. 5.15: Gemessene mittlere Bestrahlungsstärken \bar{E} für DTBP und Kerosin in Abhängigkeit vom Abstand von der Flamme Δy

Wie in Kapitel 2.2 erwähnt, ist die Bestrahlungsstärke proportional zur SEP bzw. umgekehrt proportional zum Abstand von der Flamme Δy .

Abb. 5.15 zeigt diesen Zusammenhang deutlich (die gemessenen SEP von DTBP sind wesentlich höher als die von Kerosin (siehe Kapitel 5.6). Die beim Abstand von 11 m von der Flamme gemessenen Bestrahlungsstärken für Kerosin bzw. DTBP (beide $d = 1.12 \text{ m}$) sind 0.08 kW/m^2 bzw. 0.39 kW/m^2 .

Mit steigendem Durchmesser erhöht sich auch die gemessene Bestrahlungsstärke (die bei 9 m Abstand von der Flamme gemessene Bestrahlungsstärke für DTBP ist 2 kW/m^2 bzw. 22 kW/m^2 für 1.12 m bzw. 3.15 m Durchmesser).

Die bei einem Abstand von 0.50 m von der Flamme gemessene Bestrahlungsstärke ($d = 1.12 \text{ m}$, DTBP) ist 113 kW/m^2 . Dieser Wert ist im Vergleich zu anderen flüssigen Brennstoffen deutlich höher (z. B. liegen die Werte für n-Pentan, Superbenzin und Diesel zwischen 10 kW/m^2 und 50 kW/m^2 [40]).

Die bei den CFD Simulationen berechneten Bestrahlungsstärken wurden aufgrund der geometrischen Einschränkung bzw. der Anzahl der Gitter und der benötigten Rechenzeit auf einen Abstand von bis zu 5 m von der Flamme begrenzt.

Abb. 5.16 stellt beispielhaft die in den CFD Simulationen berechneten Bestrahlungsstärken von DTBP-Flammen ($d = 1.12 \text{ m}$) bei $t = 6 \text{ s}$ und $t = 7 \text{ s}$ in Abhängigkeit vom Abstand von der Flamme dar.

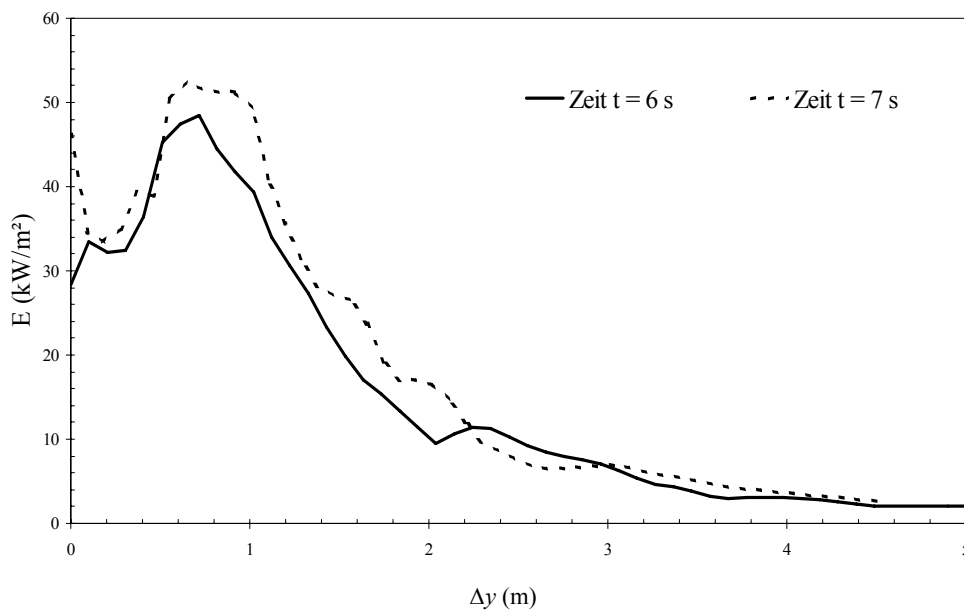


Abb. 5.16: In den CFD Simulationen berechnete Bestrahlungsstärken $E(\Delta y, t)$ von DTBP-Flammen ($d = 1.12 \text{ m}$) in Abhängigkeit vom Abstand von der Flamme Δy

Die in den CFD Simulationen berechneten Bestrahlungsstärken E sind je nach der Zeit und der axialen Richtung schwankend und um den Faktor 2 geringer als die in Experimenten gemessenen Werte. Da sich die Berechnungszellen schrittweise vom „Inlet“ her vergrößern, nimmt die Berechnungsgenauigkeit mit zunehmender Zellengröße deutlich ab.

5.8 Flammenlängen

Bei den experimentellen Untersuchungen wurden S-VHS-Videokameras, eine Digitalkamera, und eine Hochgeschwindigkeitskamera für die Bestimmung der Flammenlängen verwendet. Die Flammenlänge wird im Allgemeinen als maximale sichtbare Länge oder zeitlich gemittelte sichtbare Länge angenommen [22]. Wie in Abb. 5.17 beispielhaft dargestellt, ändert sich die Flammenlänge innerhalb kurzer Zeit sehr stark, so dass anstatt der zeitlich gemittelten Flammenlängen die maximalen sichtbaren Flammenlängen gemessen wurden.

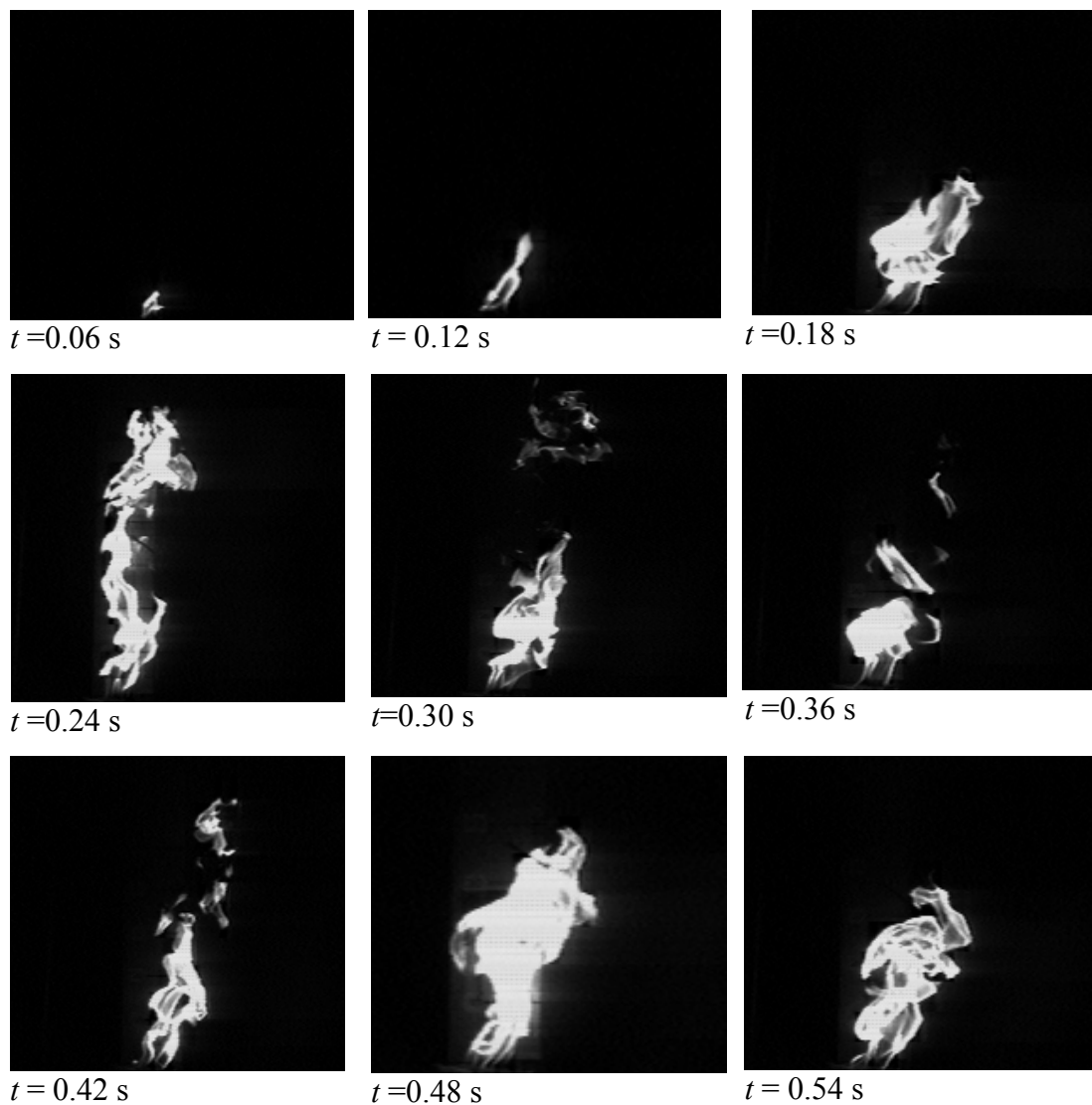


Abb. 5.17: Mit einer Hochgeschwindigkeitskamera gemessene momentane Strahlungsstrukturen von DTBP-Flammen ($d = 0.05$ m) in $0.06 \text{ s} \leq t \leq 0.54 \text{ s}$

Abb. 5.18 stellt die im Labor und im Versuchsgelände mit einer Digitalkamera gemessenen Flammenlängen von DTBP- und Kerosin-Poolfeuern beispielhaft vor. Es ist hierbei zu sehen, dass die Flammenlängen beim DTBP im Vergleich zum Kerosin beim selben Durchmesser deutlich größer sind.

Die Flammenlänge hängt grundsätzlich von der Verdampfungsrate des Brennstoffes und damit von der Wärmestrahlung der Flamme bzw. der Flammentemperatur und somit letztendlich von der Massenabbrandrate ab.

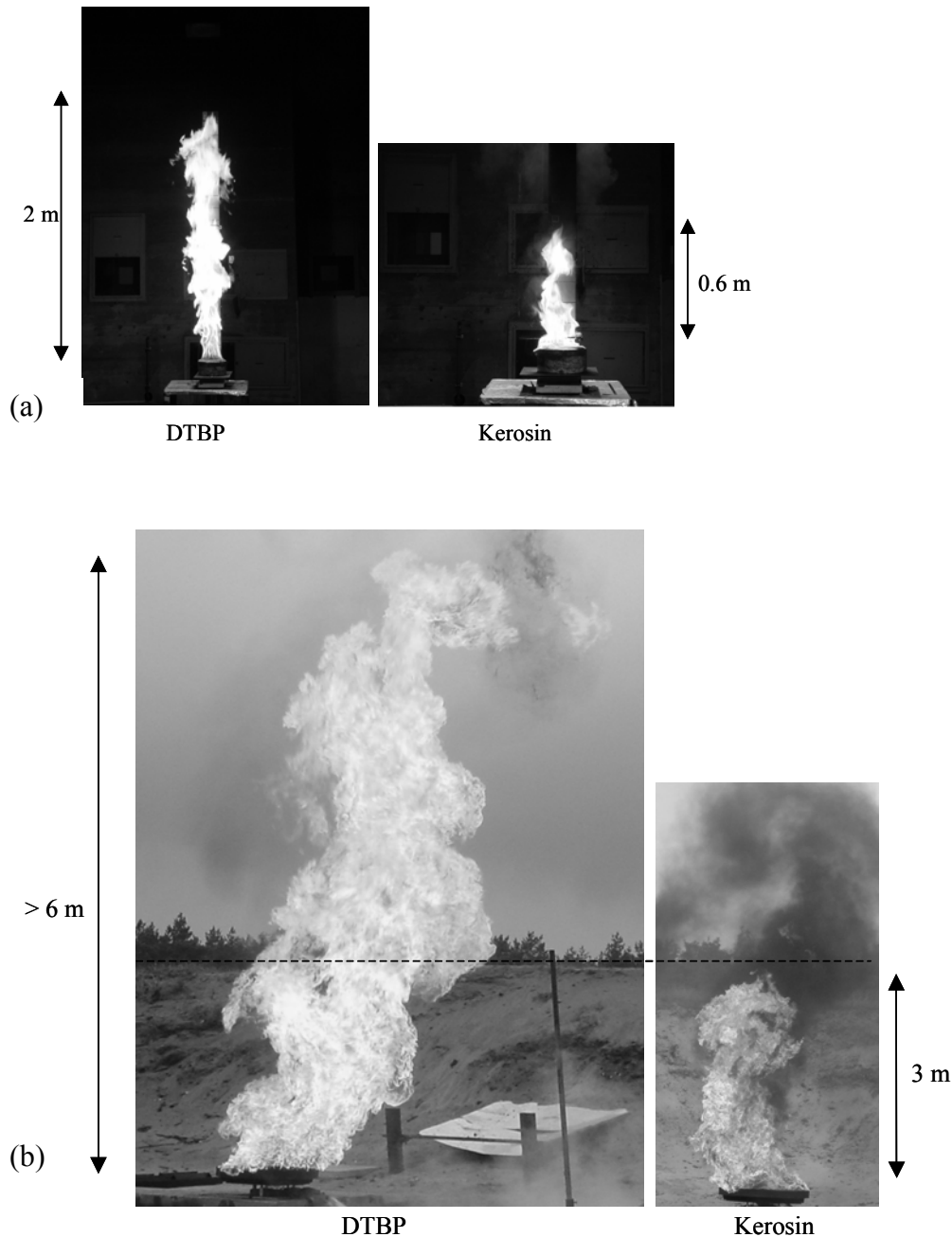


Abb. 5.18: Mit einer Digitalkamera gemessene Flammenlängen von DTBP und Kerosin; (a) Laborversuch ($d = 0.18$ m); (b) Geländeversuch ($d = 1$ m)



$t = 6 \text{ s}$



$t = 8 \text{ s}$

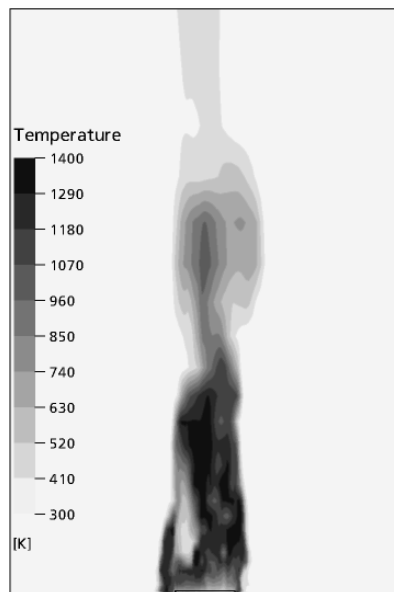


$t = 12 \text{ s}$

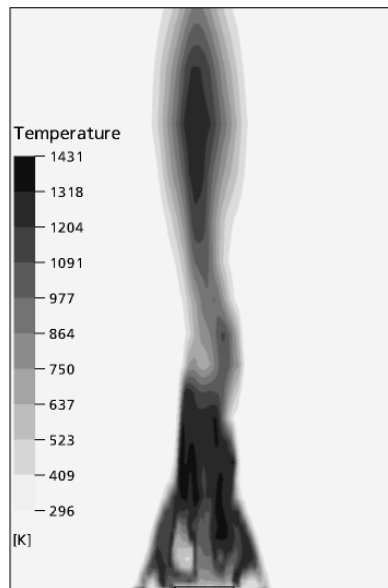


$t = 18 \text{ s}$

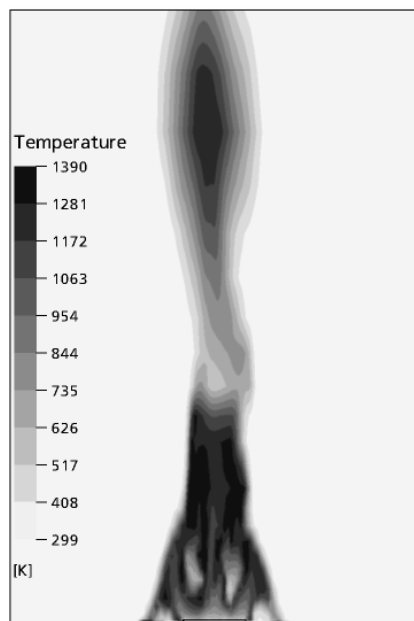
Abb. 5.19: Direkte fotografische Aufnahmen von DTBP-Poolfeuern ($d = 3.15 \text{ m}$) in $6 \text{ s} \leq t \leq 18 \text{ s}$



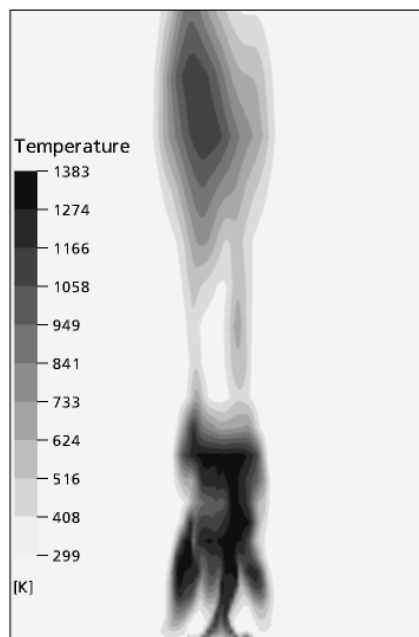
$t = 7$ s



$t = 8$ s



$t = 9$ s



$t = 10$ s

Abb. 5.20: In den CFD Simulationen berechnete Flammentemperaturfelder des DTBP-Poolfeuers ($d = 3.15$ m) in $7 \text{ s} \leq t \leq 10 \text{ s}$

Während der Verbrennung von DTBP bei 3.15 m Pooldurchmesser war starke Rußbildung zu beobachten (Abb. 5.19). Diese starke Rußbildung konnte bisher in den CFD Simulationen bei $d = 3.15$ m noch nicht wiedergegeben werden (Abb. 5.20).

Wie in Abb. 5.21 zu sehen, zeigen die bei den CFD Simulationen berechneten Flammenlängen von DTBP ($d = 1.12$ m und $d = 3.15$ m) jedoch eine relativ gute Übereinstimmung mit den in Experimenten gemessenen Werten.

Um die Flammenlängen für Kohlenwasserstoffflammen abzuschätzen gibt es zahlreiche semi-empirische Gleichungen, wie in Kapitel 2.1.3 erwähnt.

In dieser Arbeit wurde die Gleichung von Thomas [24] für die Abschätzung der DTBP-Flammenlängen verwendet: Bei anderen Gleichungen benötigt man für die Abschätzung der Flammenlängen Parameter, die für die DTBP-Flamme noch nicht bekannt sind.

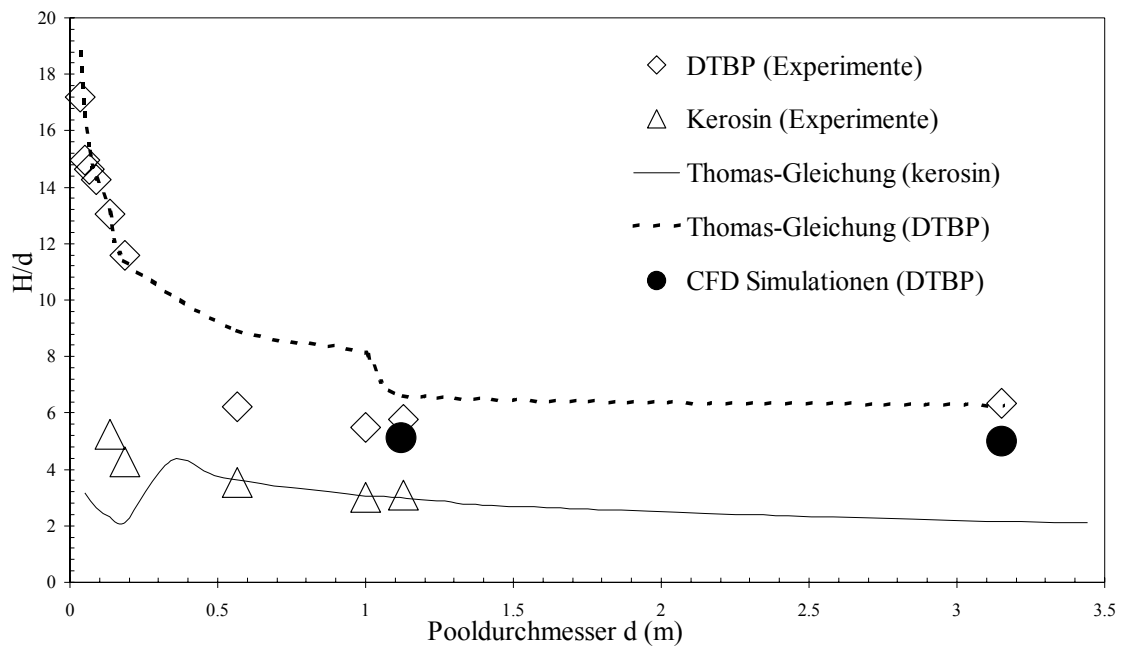


Abb. 5.21: Dimensionslose Flammenlänge (H/d) für DTBP und Kerosin in Abhängigkeit vom Pooldurchmesser d

Die Flammenlänge H wird häufig als dimensionslose Flammenlänge (H/d) bezogen auf den Pooldurchmesser d angegeben. In Abb. 5.21 sind die nach der Thomas-Gleichung abgeschätzten Flammenlängen für DTBP- und Kerosin-Poolfeuer zusammen mit den in den Experimenten gemessenen und in den CFD Simulationen (nur für DTBP) berechneten Werten als dimensionslose Flammenlänge (H/d) dargestellt.

Die nach der Thomas-Gleichung abgeschätzten Flammenlängen für DTBP zeigen bei kleinen Durchmessern ($d < 0.5$ m) eine gute Übereinstimmung. Im Bereich von $0.5 \text{ m} \leq d \leq 1.15 \text{ m}$ liegen diese Werte höher als die von Experimenten, bei 3.15 m Durchmesser stimmt sie dagegen wieder gut überein.

Beim Kerosin ergibt die Abschätzung nach der Thomas-Gleichung im Bereich von $0.5 \text{ m} \leq d \leq 1.15 \text{ m}$ eine bessere Übereinstimmung mit den Experimenten.

Die in Abb. 5.21 dargestellten Flammenlängen aus den CFD Simulationen sind wie folgt ermittelt worden: In der Simulation wird jede Berechnungszelle mittels der partiellen Differentialgleichungen aufgelöst. Für die Bestimmung der Flammenlänge in der CFD Simulation wird es daher notwendig, den Bereich der sichtbaren Flamme zu definieren. Die sichtbare Flamme liegt im Temperaturbereich zwischen 900 K und 1400 K [16], so dass für die Bestimmung der Flammenlängen bei den CFD Simulationen $T_F \geq 900 \text{ K}$ ausgewählt wurde.

5.9 Konzentrations- und Strömungsfelder

In turbulenten Diffusionsflammen wird die Verbrennung sowohl von der turbulenten als auch von der molekularen Vermischung zwischen Brennstoff und Luft bestimmt [27]. Man beobachtet daher in einer turbulenten Diffusionsflamme das Phänomen der Ungemischtheit, d. h. es kommen in einer turbulenten Diffusionsflamme am gleichen Ort nebeneinander unterschiedliche Brennstoff- und Sauerstoff- bzw. Sauerstoffträgerkonzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten infolge von Konzentrationsschwankungen vor.

Das im ANSYS CFX Software Paket integrierte Verbrennungsmodell ermöglicht es, solche Konzentrations- bzw. Strömungsfelder sowohl mittels stationärer bzw. transienter Berechnung zu beschreiben.

Da in dieser Arbeit nur die Brutto-Verbrennungsreaktion des DTBP bei der Simulation betrachtet worden ist, beziehen sich die berechneten Strömungs- und Konzentrationsfelder ausschließlich auf CO_2 und Ruß.

Abb. 5.22 gibt die in den CFD Simulationen berechneten Geschwindigkeitsfelder in der DTBP-Flamme ($d = 3.15 \text{ m}$) anhand von lokalen Vektoren wieder.

In Abb. 5.22 ist die Zunahme der Strömungsgeschwindigkeiten vertikal und zur Flammenachse hin mit der Zeit zu erkennen: Die während der Verbrennung zugeführte kalte Luft verdrängt die warme Luft nach oben, folglich nimmt die Strömungsgeschwindigkeit mit zunehmender Zeit entlang der Flammenachse zu.

Der in der CFD Simulation ($d = 3.15 \text{ m}$) berechnete obere Grenzwert der Strömungsgeschwindigkeit in der Flammenmitte liegt im Bereich von 25 m/s bis 30 m/s, während der untere Grenzwert der Strömungsgeschwindigkeit an der Basis der Flamme im Bereich von 3 m/s bis 8 m/s liegt.

In der Mitte der Flamme treten die meisten dynamischen Phänomene auf, die z. B. zum Pulsieren bzw. zur Bildung von mehreren Flammenzellen führen können. Deshalb zeigt die Strömungsgeschwindigkeit in diesem Bereich relativ hohe Werte.

Die bei der CFD Simulation für $d = 1.12 \text{ m}$ berechneten oberen und unteren Grenzwerte der Strömungsgeschwindigkeit liegen zwischen 18 m/s und 23 m/s in der Mitte der Flamme und zwischen 1 m/s und 4 m/s an der Basis der Flamme.

Wie Gl. (4.41) beschreibt, werden die bei den CFD Simulationen (DTBP-Verbrennung) entstehenden Produkte als CO_2 und H_2O eingeschränkt berechnet (vollständige Verbrennung), wobei die Rußbildung während der Verbrennung unter Anwendung des Magnussen-Rußmodells berücksichtigt wurde (siehe Kapitel 4.3.2.3).

In Abb. 5.23 sind die bei $t = 9 \text{ s}$ in der CFD Simulation ($d = 3.15 \text{ m}$) berechneten Massenanteilverteilungen der Verbrennungsprodukte CO_2 bzw. Ruß dargestellt.

Die Massenverteilung von CO_2 steht dabei exemplarisch für die beiden stabilen gasförmigen Produkte, da sich die Verteilung von H_2O nur sehr geringfügig von der des CO_2 unterscheidet: Beide Maxima liegen dort, wo auch die Temperatur der Flamme am höchsten ist.

Die Massenanteile CO_2 und H_2O unterscheiden sich dagegen wie folgt:

Für den Fall $d = 3.15 \text{ m}$ liegt der größte Massenanteil von CO_2 bei einem Wert von 0.23, während der für H_2O bei einem Wert von 0.095 liegt.

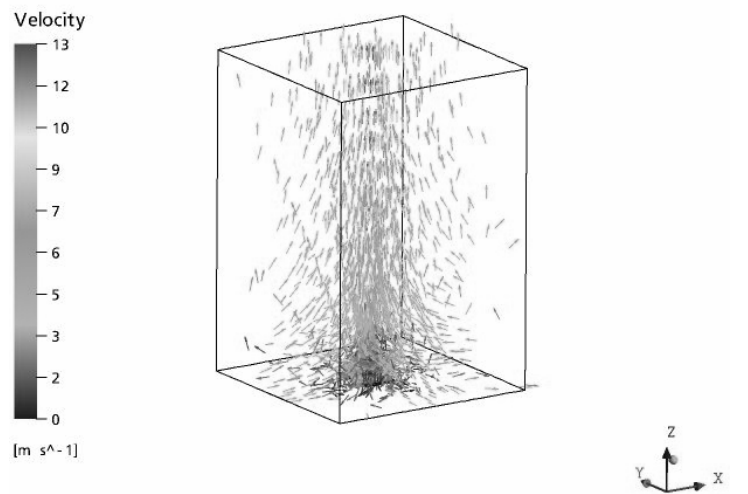
Der größte Massenanteil an CO_2 und H_2O für den Fall $d = 1.12 \text{ m}$ liegt bei 0.21 bzw. 0.087.

Die Rußmaxima liegen nicht in dem Bereich wo die Temperatur der Flamme am höchsten ist, sondern nahe der Reaktionszone (Abb. 5.23).

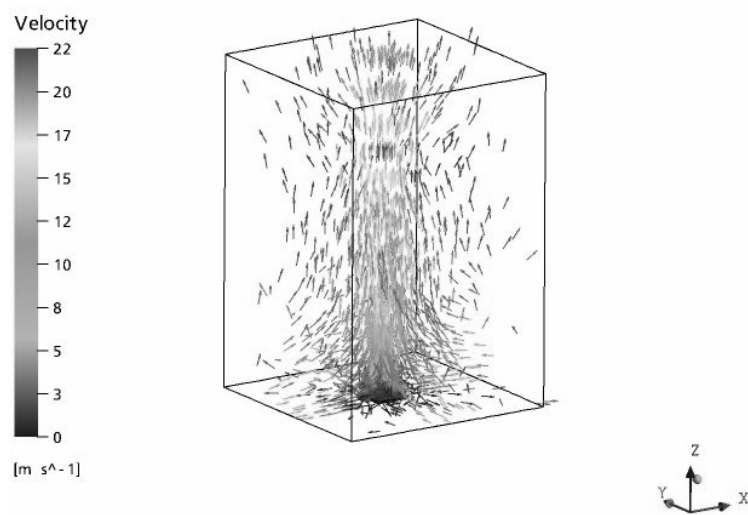
Der bei den CFD Simulationen berechnete größte Massenanteil an Ruß liegt bei Werten von $3.2 \cdot 10^{-6}$ und $2.55 \cdot 10^{-6}$ für Pools mit $d = 3.15 \text{ m}$ bzw. $d = 1.12 \text{ m}$.

Die Rußbildung war bei den Experimenten insbesondere beim Durchmesser $d = 3.15 \text{ m}$ deutlich zu beobachten. Bei kleineren Pooldurchmessern bis einschließlich $d = 1.12 \text{ m}$ war kaum Ruß zu sehen. Bei den CFD Simulationen zeigte sich hinsichtlich der Rußbildung kein großer Unterschied bei $d = 3.15 \text{ m}$ und $d = 1.12 \text{ m}$.

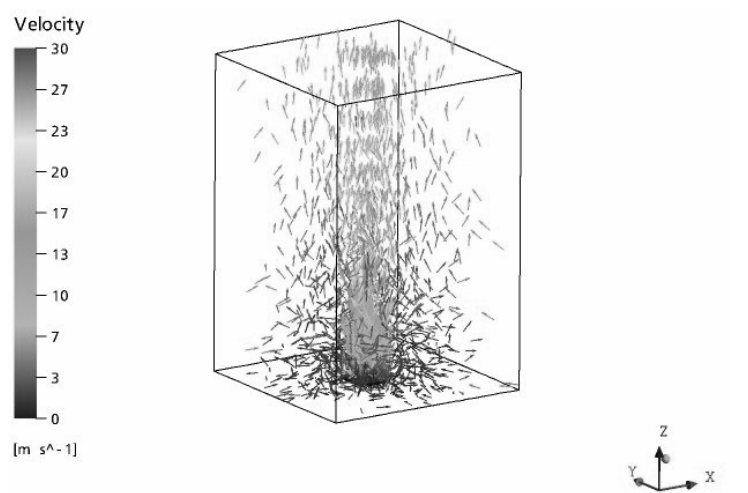
Es wurde in den CFD Simulationen vorausgesetzt, dass der Brennstoff DTBP ohne Zwischenproduktbildung vollständig über die gesamte Brenndauer verbrennt. In der Realität wird aber mit zunehmender Brennstoffmenge bzw. mit zunehmendem Pooldurchmesser die Verbrennung mehr und mehr unvollständig, da der benötigte Luftsauerstoff nicht in ausreichender Menge dort zu Verfügung steht, wo der Brennstoff in die Gasphase übergeht. Die unvollständige Verbrennung führt dann zwangsweise zur Bildung von Ruß.



(a) $t = 2$ s



(b) $t = 4$ s



(c) $t = 8$ s

Abb. 5.22: In den CFD Simulationen berechnete Strömungsfelder des DTBP-Poolfeuers ($d = 3.15$ m) in $2 \text{ s} \leq t \leq 8 \text{ s}$

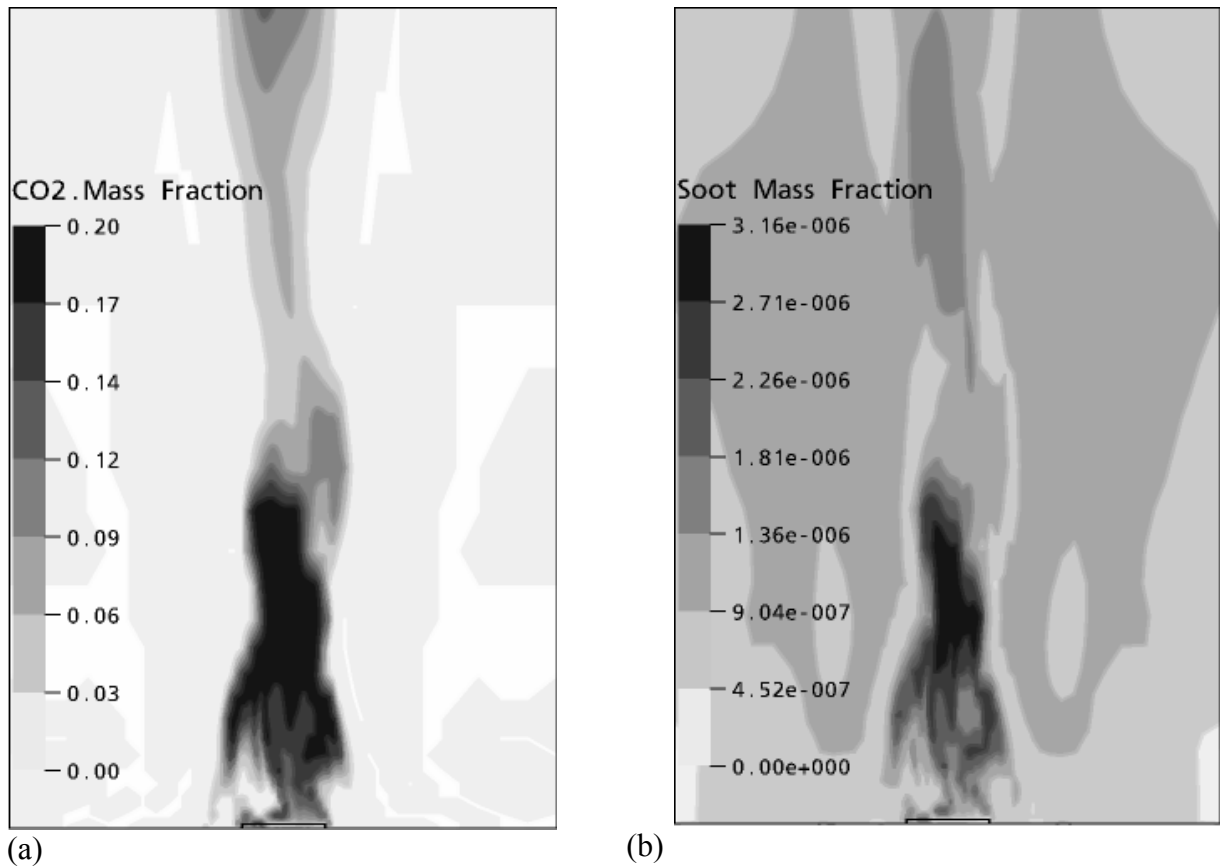


Abb. 5.23: In den CFD Simulationen berechnete Massenanteilverteilungen des DTBP-Poolfeuers ($d = 3.15$ m) bei $t = 9$ s; (a) CO_2 ; (b) Ruß

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Flüssige organische Peroxide zeigen im Vergleich zu flüssigen Kohlenwasserstoffen bei Poolfeuern ein grundsätzlich anderes Verhalten, nämlich in der Regel eine meist wesentlich größere Massenabbrandrate als auch eine größere Bestrahlungsstärke. Derartige Peroxide stellen daher ein zu beachtendes Gefahrenpotential insbesondere in großen Anlagen oder bei der Lagerung dar.

Um effektivere Methoden zur Berechnung von Schutz- und Sicherheitsabständen zu entwickeln, wurden in der vorliegenden Arbeit experimentelle Untersuchungen und CFD-Simulationen von DTBP-Poolfeuern durchgeführt.

Die experimentellen Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, dass die bei der DTBP-Verdampfung unter dem Wärmeeinfluss der Flamme freiwerdende Zersetzungsenergie einen wesentlichen Beitrag für die relativ hohen Massenabbrandraten des DTBP leistet. Damit im Zusammenhang stehen auch die höheren Flammentemperaturen, die größeren SEP-Werte, die größeren Bestrahlungsstärken und letztlich auch die größeren Flammenlängen bei den DTBP-Poolfeuern.

Die durchgeführten CFD-Simulationen haben gezeigt, dass Poolbrände organischer Peroxide bei der Verwendung entsprechender Parameter und Submodelle realitätsnah simulierbar sind, z. B. die Flammentemperaturen, die Surface Emissive Power sowie die Flammenlängen.

Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass die Simulationen bei noch größeren Durchmessern stärker von den Experimenten abweichen, da die zunehmende Rußbildung bei Simulationen noch nicht optimal berücksichtigt werden kann.

Eine sowohl qualitative als auch quantitative Untersuchung der Rußbildung bei Poolfeuern organischer Peroxide erscheint daher dringend notwendig.

Die bisher durchgeführten Simulationen basieren ausschließlich auf der Voraussetzung einer vollständigen Verbrennung ohne Windeinfluss.

Für die zukünftigen Simulationen sollten die chemischen Reaktionsmechanismen der Zersetzung und Verbrennung von DTBP (Elementarreaktionen) in die Simulationen implementiert und die Submodelle validiert werden. Dadurch könnten z. B. die Rußbildung als auch die Bildung kleinerer Wirbel während der Verbrennung realitätsnäher als bisher

simuliert werden. Gleichzeitig sollte der Einfluss des Windes auf das simulierte Abbrandverhalten betrachtet werden.

Aus sicherheitstechnischer Sicht wäre es auch sehr interessant, die Verbrennung von organischen Peroxiden in Verpackungen zu simulieren. Dadurch könnte die Vorhersage von sicherheitstechnisch wichtigen Größen deutlich verbessert werden.

Das Gefährdungspotenzial von Schadenfeuern erfordert die Einbeziehung der Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen und Simulationen in die Sicherheitsberichte, die Notfallplanung und die quantitative Risikoanalyse.

Die vorliegende Arbeit kann aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse über Poolbrände flüssiger organischer Peroxide, die bisher noch sehr wenig untersucht worden sind, dafür eine Hilfestellung geben.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Schönbucher; D. Göck; R. Fiala; X. Zhang: Berechnung der Wärmestrahlung großer Feuer mit dem Ballen-Strahlungsmodell OSRAMO, Chem.-Ing.-Tech. 63 (1991), 760-761
- [2] A. Schönbucher; W. Brötz; C. Balluf; D. Göck; N. Schieß: Erforschung von Schadenfeuern flüssiger Kohlenwasserstoffe als Beitrag zur Sicherheit von Chemieanlagen, Chem.-Ing.-Tech. 57 (1985), Nr. 10, 823-834
- [3] R. Fiala: DGMK-Forschungsbericht (1985), 230-01
- [4] F.P. Lees: Loss Prevention in the Process Industries, Band 1 und 2 (1989) Butterworths, London
- [5] T. Yamaguchi; K. Wakasa: Fire Safety Science-Proceedings of the first Int. Symp. (1986), 911-918
- [6] T. Yumoto: Report of Fire Research Institute of Japan, No. 61 (1986), 9-17
- [7] M. A. Delichatsios: Combust. Flame 70 (1987), 33-46
- [8] D. Hird: Fire Prevention 202 (1987), 20-26
- [9] B. L. Bainbridge; N. R. Keltner; L. A. Kent: Hazardous Materials, Vol. 20, (1988), 21-40
- [10] Risk Analysis, a Report of the Rijnmond Public Authority, S. 324-339, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1982)
- [11] The Buncefield Investigation Report (2005),
www.buncefieldinvestigation.gov.uk/report.pdf
- [12] V.I. Blinov; G.N. Khudiakov: The Burning of Liquids, Doklady Akademii Nauk SSSR (1957), 1094-1098
- [13] C.H. Hottel: Certain Laws Covering Diffusive Burning of Liquids, F. Res. Abs. And Rev., Vol. 3 (1959), 177
- [14] F.P. Lees: Loss protection Manual for Hydrocarbon Processing Plants, 3rd. Ed., Vol. 1 (1996), Butterworth Heinmann, London
- [15] L. Orloff: Simplified Radiation Modeling of Pool Fires, Proc. Combust. Inst., Vol. 18 (1972), 549-583
- [16] D. Drysdale: An Introduction to Fire Dynamics, John Wiley & Sons, Second Edition (2005)
- [17] D. Burgess; A. Strasser; J. Grumer: Diffusive Burning of Liquid Fuels in Open Trays, Fire Res. Abst. Revs. 3 (1961), 177

- [18] M. Hetzberger; K. Cashdollar; C. Litton; D. Burgess: Report of Investigations 8263, U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Washington (1978)
- [19] J. Grumer; D. Burgess; A. Strasser: Uncontrolled Diffusive Burning of Some New Liquid Propellants, Fire Res. Abst. Revs. 3 (1961), 159
- [20] K.S. Mudan: Thermal Radiation Hazards from Hydrocarbon Pool Fires, Prog. Energy. Combust. Sci., Vol.10 (1984), 59-80
- [21] K.-D. Wehrstedt; P.-A. Wandrey: Abbrandverhalten von flüssigen explosionsfähigen Stoffen in Abhängigkeit von der Pool-Größe, Report No. PTB-W-54, PTB (1993), 97-108
- [22] P.J. Rew; W.G. Hulbert: Development of Pool Fire, Thermal radiation model, HSE Books, Sudbury, Suffolk (1996), 99
- [23] P.B. Sunderland; B.J. Mendelson; Z.-G. Yuan; D.L. Urban: Shapes of Buoyant and Non-buoyant Laminar Jet Diffusion Flames, Combustion and Flame (1999), 116, 376-386
- [24] P.H. Thomas: The Size of Flames from Natural Fires, 9th Int. Combustion Symposium (1963), 844-859
- [25] F.R. Stewart: Prediction of the Height of Turbulent Diffusion Buoyant Flames, Combust. Sci. Technol. Vol. 2 (1970), 203-212
- [26] J. Moorhouse: Scaling Criteria for Pool Fires Derived from Large Scale Experiments, Chem. E. Symposium Series No. 71 (1982), 165-179
- [27] W. Brötz; A. Schönbucher: Wärme- und Stofftransport in Tankflammen, Chem.-Ing.-Tech. 50 Nr. 8 (1978), 573-585
- [28] B. McCaffrey: Flame Height, SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, National Fire Protection Association, Quincy MA 02269, 4th edition (1993)
- [29] A. Hamins; T.Kashiwagi: Characteristics of Pool Fire Burning, Fire Resistance of Industrial Fluids; Indianapolis, IN Proceedings, ASTM STP 1284 (1995)
- [30] G. Heskestad: Luminous Heights of Turbulent Diffusion Flames, Fire Safety Journal Vol. 5, 103-108 (1983)
- [31] E. Zukoski: Mass Flux in Fire Plums, IAFSS, Fire Safety Science, Proceedings of the 4th international Symposium, Ottawa(1994)
- [32] VdS-Fachtagung "Ingenieurmäßige Verfahren im Brandschutz"(1999), Anwendungsbereiche und –grenzen für praxisrelevante Modellansätze zur Bewertung der Rauchausbreitung in Gebäuden Version 1.2 (2001)

- [33] J.R. Welker; C.M. Sliepcevich: Bending of Wind Blown Flames from Liquid Pools, Fire Technol. Vol. 2 (1966), 127
- [34] American Gas Association: LNG Safety research program, Report IS 3-1 (1974)
- [35] J. Warnatz; U. Maas; R.W. Dibble: Verbrennung, Springer-Verlag Berlin (1996)
- [36] H. May: VDI-Ber Vol. 146 (1970) 173-180
- [37] A.G. Gaydon: The Spectroscopy of Flames, Chapman and Hall, London (1974)
- [38] F. Hennig; H. Moser: Temperaturmessung, Springer-Verlag, Berlin (1977)
- [39] A. Schönbacher; C. Kuhr; I. Vera: Validation of the Semi-Empirical Radiation Model OSRAMO II for Large Pool Fires, Workshop on Heat Transfer in Pool Fires, Livermore, USA (2005)
- [40] D. Göck: Experimentell fundierte Ballenstrahlungsmodelle zur Bestimmung von Sicherheitsabständen bei großen Poolflammen flüssiger Kohlenwasserstoffe, Dissertation: Universität Stuttgart (1988)
- [41] S. Staus: Numerische Simulationsmethode zur Berechnung der Dynamik auftriebsbestimmter, rußender, nicht-vorgemischter Kohlenwasserstoffflammen, Dissertation Gerhard-Mercator-Universität-Duisburg (1999)
- [42] C.J.H. van den Bosch; R.A.P.M. Weterings: Yellow Book Part 2, Methods for the Calculation of Physical Effects (1997)
- [43] A.G. Gaydon; H.G. Wolfhard: Flames, Their Structure, Radiation and Temperature, Chapman and Hall, London (1979)
- [44] M. Gawłowski; D. Göck; C. Kuhr; I. Vela; A. Schönbacher: Das Modell OSRAMO II zur Vorhersage der thermischen Strahlung großer Pool- und Tankfeuer, 8. Fachtagung: Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit, D02, ISBN 3-936415-48-X (2006)
- [45] K-D. Paul; A. Schönbacher: Deterministische und probabilistische Vorgehensweisen zur sicherheitstechnischen Beurteilung von Industrieanlagen, Quantitative Risikoanalyse, Praxis der Sicherheitstechnik 7, 175, DECHEMA, Frankfurt (2006)
- [46] J. J. Martinez de Aragon: Dissemination of Structure Fire Safety Engineering Knowledge; DIFISEK-WP4 Software für brandschutztechnische Bemessung von Bauteilen (2005)
- [47] Die Bibliothek der Wissenschaft: Organische Peroxide, ISBN 3-478-93085-5

- [48] K. Nabert; G. Schön; T. Redeker: Sicherheitstechnische Kenngrößen brennbarer Gase und Dämpfe, ISBN 3-8064-9946-2, Deutscher Eichverlag (2004)
- [49] Technische Information, Rev 8 (2005) DEGUSSA
- [50] Economic Commission for Europe Inland Transport Committee: ADR, European Agreement Concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road ISBN 92-1-139097-4 (2005)
- [51] M. Malow; K.D. Wehrstedt: Prediction of the Accelerating Decomposition Temperature (SADT) for Liquid Organic Peroxides from differential Scanning Calorimetry (DSC) Measurements, Journal of Hazardous Materials (2005) A 120, 21-24
- [52] H. Schmatz; M. Nöthlichs: Sprengstoffgesetz, Erich Schmidt Verlag (2006)
- [53] W.F. Hemminger; G.W.H. Höhne: Grundlagen der Kalorimetrie, Akademie-Verlag Berlin (1980)
- [54] Ingenieurwissenschaften: Vorlesungsskript, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- [55] G.W.H. Höhne; W.F. Hemminger; H.-J. Flammersheim: Differential Scanning Calorimetry, an Introduction for Practitioners, Berlin, Springer (1996)
- [56] E. L. Charsley; S. B. Warrington: Thermal Analysis - Techniques & Applications, Royal Society of Chemistry (1992)
- [57] P. W. Atkins: Physikalische Chemie, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1996)
- [58] Universität Bayreuth: Skripte für physikalisches Chemie-Grundpraktikum (2005)
- [59] E. Meister: Grundpraktikum Physikalische Chemie, Experiment 1, VDF Hochschulverlag, Zürich (2000)
- [60] R. C. Weast; M. J. Astle: CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida (1981)
- [61] W. Demtröder: Molekülphysik, Oldenburg (2003)
- [62] H. Günzler; G. Hans-Ulrich: IR-Spektroskopie, Wiley-VCH (2003)
- [63] J. Leonhardt: Thermokinetische Messverfahren im Vergleich, Dissertation: TU-Berlin, Wissenschaft & Technik Verlag (1997)

- [64] Lehrstuhl für BioMolekulare Optik des Departments für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München: Skripte für das Praktikum „Fourier-Transform Infrarotspektroskopie an Proteinen“ (2006)
- [65] C. Amberg; W. Vorwald; N. Mayer: Pyrometric Temperature Measurement through Curtains of Flames, ISSN: 0171-8096 Vol. 69, 138, Oldenburg Wissenschaftsverlag GmbH (2002)
- [66] W. K. Chow; Y. Z. Li; E. Cui; R. Huo: Natural Smoke Filling in Atrium with Liquid Pool Fires up to 1.6 MW, Building and Environment 36 (2001), 121-127
- [67] MEDTHERM Handbook (2006)
- [68] E. Planas-Cuchi; J. M. Chartris; C. Lopez, J.; Arnaldos: Determination of Flame Emissivity in Hydrocarbon Pool Fires Using Infrared Thermography, Fire Technol. Vol. 39 (2003), 261-273
- [69] A.R. Paschedag: CFD in der Verfahrenstechnik Allgemeine Grundlagen und mehrphasige Anwendungen, Willey-VCH Verlag, ISBN 3-527-31096-7 (2004)
- [70] A. Schönbacher: Thermische Verfahrenstechnik Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 3-540-42005-3 (2002)
- [71] J. Fröhlich: Large Eddy Simulation turbulenter Strömungen, Teubner-Verlag, ISBN 10 3-8351-0104-8 (2006)
- [72] CFX Guideline: Solver Theory, ANSYS Canada Ltd. (2005)
- [73] S. B. Pope: Computationally Efficient Implementation of Combustion Chemistry Using in situ Adaptive Tabulation, Combustion Theory and Modeling(1997), 41-63
- [74] R. Willinger: Rechnergestützte Auslegung thermischer Turbomaschinen und thermischer Energieanlagen, Skriptum, Institut für Thermodynamik und Energiewandlung, Technische Universität Wien (2004)
- [75] P.A. Tesner; T.D. Snegirova; V.G. Knorre: Kinetics of Dispersed Carbon Formation, Combustion and flame, Vol 17 (1971), 253-260
- [76] B.E. Schöning: Numerische Strömungsmechanik, Springer-Verlag, Berlin (1990)
- [77] Z. Liang: Numerische Untersuchung der durch ein Axiallaufrad erzwungenen Makromischvorgänge zur Abwasserreinigung, Dissertation, TU Berlin (1997)

- [78] J.H. Ferziger; M. Peric: Computational Methods for Fluid Dynamics, Springer-Verlag, Berlin (1996)
- [79] K. Majidi: Numerische Strömungsberechnung zu Fluidenergiemaschinen, Vorlesungsskript, TU Berlin (1999)
- [80] B. Noll: Numerische Strömungsmechanik, Springer-Verlag, Berlin (1993)
- [81] A. Aldeeb: Systematic Approach for Chemical Reactivity Evaluation, Dissertation Texas A&M University (2003)
- [82] J.F. Griffith; J.R. Mullins: Ignition, Self-Heating, and the Effects of Added Gases during the Thermal Decomposition of DTBP, Combustion and Flame 56, 135-148 (1984)
- [83] C. Lautenberger; J. Ris; N. Dembsey: A Simplified Model for Soot formation and Oxidation in CFD Simulation of Non-Premixed Hydrocarbon Flames, Fire safety Journal Vol. 40 (2005), 141-176
- [84] http://energieberatung.ibs-hlk.de/plangetrei_dat.htm
- [85] NIST Webbook Online Databases, <http://webbook.nist.gov/>
- [86] J. C. Oxley; J. L. Smith; E. Rogers; W. Ye: Fuel Combustion Additives: A Study of their thermal Stabilities and Decomposition Pathways, Energy & Fuels (2000), 14, 1252-1264